E 1446

KAT

Institut de Documentare Tehnică
BUCUREȘTI
ÖRMEK - CSERE
VYMENA - WYMIANA
TAUSCH - CMEHA

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI CHIMICE ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R. P. R.

7

1956

SUMAR

Pag.

*** : Declarația Consiliului Executiv al Federației Mondiale a Oamenilor de Știință cu privire la producția și experiențele cu armele nucleare 385

*** : Dezvoltarea industriei chimice în U.R.S.S. 386

I. Drimuș și *L. Zaharescu-Boerescu*: Nicolae Teclu 388

St. Lupan și *R. Bădoi* : Fabricarea concomitentă a aluminei și a acidului sulfuric din bauxită și gips 392

A. Buda și *V. Ionescu* : Considerații teoretice asupra procesului de calcinare în fabricarea sodei calcinate 398

I. Minter și *F. Gherghel* : Sinteza nitrilului acrilic din acetilenă și acid cianhidric . . . 403

B. Raiss : Problema chimizării deșeurilor de lemn și a altor deșeuri vegetale din R.P.R. 413

C. Bodea, V. Tămaș și *E. Kolosy* : Asupra preparării terpenelor biciclice policlorurate de tipul toxafenului din uleiurile de terebentină românești 423

LABORATOR

Th. I. Pirtea : Metodă nouă, rapidă și precisă pentru dozarea gravimetrică a beriliului . 427

A. Duca și *N. Buruleanu* : Determinarea metalelor alcaline prin metoda polarografică derivată 430

O. Frehden și *I. Brîncoveanu* : Determinarea acetilenei în acetaldehidă brută sau distilată 433

NOTE, DOCUMENTARE 434

NOTE ECONOMICE ȘI INDUSTRIALE MONDIALE 440

RECENZII 443

SOMMAIRE

Page

*** : La déclaration du Conseil Executif de la Fédération Mondiale des savants sur la production et les experiences des armes nucléaires 385

*** : Le développement de l'industrie chimique en U.R.S.S. 386

I. Drimuș et *L. Zaharescu-Boerescu* : Nicolae Teclu 388

St. Lupan et *R. Bădoi* : Fabrication concomitente de l'alumine et de l'acide sulfurique à partir de la bauxite et du gypse 392

A. Buda et *V. Ionescu* : Considérations théoretiques sur le procès de la calcination dans la fabrication de la soude calcinée . . . 398

I. Minter et *F. Gherghel* : La synthèse de l'acrilonitrile à partir de l'acétylène et l'acide cyanhydrique 403

B. Raiss : Le problème du traitement chimides déchets de bois et d'autres déchets végétaux, en R.P.R. 413

C. Bodea, V. Tămaș et *E. Kolosy* : Sur la préparation des terpènes bicycliques polychlorurées du type thoxaphène à partir des huiles de térébenthine roumaines 423

LABORATOIRE

Th. I. Pirtea : Une nouvelle méthode, rapide et précise pour le dosage gravimètrique du béryle 427

A. Duca et *N. Buruleanu* : Détermination des métaux alcalins par une méthode polarographique dérivée 430

O. Frehden et *I. Brîncoveanu* : Détérmination de l'acétylène dans l'acetaldehyde brute ou distillée 433

NOTES, DOCUMENTATION 434

NOTES ECONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES 440

RECENSIONS 443

СОДЕРЖАНИЕ

Стр

*** : Заявление Исполнительного Комитета Всемирной Федерации Научных Деятелей по поводу производства и испытания атомного оружия 385

*** : Развитие химической промышленности в СССР 386

И. Дримуш и *Лучия Захареску-Боереску* : Николае Теклу 388

Шт. Лупан и *Р. Бадой* : Одновременное производство глинозема и серной кислоты из боксита и гипса 392

А. Буда и *В. Ионеску* : Теоретические соображения в связи с процессом кальцинирования на производстве кальцинированной соды 398

И. Минцер и *Ф. Гергел* : Синтез акрилового нитрила 403

Б. Раисс : Вопрос химизации древесных и прочих растительных отходов в РНР . . 413

К. Бодя, В. Тымаш и *Е. Колоси* : О производстве двуциклических полихлорированных терпенов типа токсафена из румынских скипидаров 423

ЛАБОРАТОРИЯ

Т. И. Пыртя : Скоростной метод определения берилия 427

А. Дука и *Н. Буриляну* : Определение щелочных металлов производным полярографическим методом 430

О. Фреден и *И. Брынковяну* : Определение ацетилена в неочищенном или дистиллированном уксусном альдегиде 433

ЗАМЕТКИ, ДОКУМЕНТАЦИЯ 434

ЗАРУБЕЖНАЯ ЭКОНОМИКА И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ 440

РЕЦЕНЗИИ 443

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

*** : Die Erklärung des Vollzugsrates der Weltföderation der Wissenschaftler über die Produktion und die Versuche der Atomwaffen 385

*** : Die Entwicklung der chemischen Industrie in der U.R.S.S. 386

I. Drimuș und *L. Zaharescu-Boerescu* : Nicolae Teclu 388

St. Lupan und *R. Bădoi* : Die gleichzeitige Tonerde-und Schwefelsäureherstellung aus Bauxit und Gips 392

A. Buda und *V. Ionescu* : Theoretische Betrachtungen über den Kalzinierungsprozess bei der Herstellung der kalzinierten Soda . 398

I. Minter und *F. Gherghel* : Die Acrylsäurenitrilsynthese aus Acetylen und Cyanwasserstoff 403

B. Raiss : Das Problem der chemischen Verwertung der Holzabfälle und andrer pflanzlicher Abfälle in der R.V.R. 413

C. Bodea, V. Tămaș und *E. Kolosy* : Ueber die Hestellung der Polychlorderivate der bicyclischen Terpene des Thoxaphentypus aus rumänischen Terpentinölen 423

LABORATORIUM

Th. I. Pirtea : Eine neue, schnelle und genaue Methode zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Berylliums 427

A. Duca und *N. Buruleanu* : Bestimmung der Alkalimetale durch eine abgeleitete polarographische Methode 430

O. Frehden und *I. Brîncoveanu* : Bestimmung des Acetylens im rohen oder destillierten Acetaldehyd 433

NOTEN, DOKUMENTATION 434

WIRTSCHAFTLICHE UND INDUSTRIELLE NOTEN AUS ALLER WELT 440

REZENSIONEN 443

Országos Műszaki Könyvtár TULAJDONA

REZUMATE

I. Drimuş şi Lucia Zaharescu-Boerescu: **Nicolae Teclu**

Cu ocazia împlinirii a 40 de ani de la moartea lui Nicolae Teclu, unul dintre primii chimişti romîni de seamă, se dau cîteva date biografice şi sînt indicate cele mai importante probleme ştiinţifice care au preocupat şi au fost realizate de Nicolae Teclu în cei 40 de ani de activitate de cercetare.

St. Lupan şi R. Bădoi: **Fabricarea concomitentă a aluminei şi a acidului sulfuric din bauxită şi gips**

Se tratează despre obţinerea concomitentă a aluminei şi a acidului sulfuric din gips, bauxită şi cocs, în fază pilot, dozate la un grad de saturaţie K = 1,05—1,25.

S-a obţinut o concentraţie de 5—6% SO_2 în gaze şi o extracţie de 70—80% Al_2O_3 din clincher.

A. Buda şi Valeria Ionescu: **Consideraţii teoretice asupra procesului de calcinare în fabricarea sodei calcinate.**

In cadrul acestui articol se fac consideraţii fizico-chimice asupra procesului de calcinare al bicarbonatului de sodiu brut.

I. Minţer şi Florica Gherghel: **Sinteza nitrilului acrilic din acetilenă şi acid cianhidric**

Se prezintă sinteza directă a nitrilului acrilic din acetilenă şi acid cianhidric, realizată în cadrul studiului de laborator la Institutul de cercetări chimice „ICECHIM". Se indică obiectivele propuse pentru cercetare; mai departe se descrie instalaţia de laborator şi se discută parametrii procesului şi rezultatele obţinute.

B. Raiss: **Problema chimizării deşeurilor de lemn şi a altor deşeuri vegetale în R.P.R.**

Autorul atrage atenţia asupra rezervelor de deşeuri de lemn şi a altor deşeuri vegetale disponibile în R.P.R., care nu se valorifică pînă în prezent pe cale chimică. Se arată posibilitatea practică a valorificării chimice a acestor deşeuri în industria zahărului, în distilarea uscată şi în gazeificarea chimică. Totodată se indică ultimile realizări tehnice străine în acest domeniu.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

И. Дримуш и Лучия Захареску-Бореску: **Николае Теклу.**

По случаю исполнения 40 лет со дня смерти Николая Теклу дается ряд биографичесcих данных и приводятся наиболее важные научные вопросы, разработанные и разрешенные Николаем Теклу в течение 40-летней исследовательской деятельности.

Шт. Лупан и Р. Вадой: **Одновременное производство глинозема и серной кислоты из боксита и гипса.**

Рассматривается одновременное получение глинозема и серной кислоты из гипса, боксита и кокса в полупроизводственном масштабе, дозированных при степени насыщения K=1,05—1,25.

Достигнута 5—6% концентрация SO_2 в газах и выход в 70—80% Al_2O_3 из клинкера.

А. Буда и Валерия Ионеску: **Теоретические соображения в связи с процессом кальцинирования на производстве кальцинированной соды.**

В статье приводится ряд соображений касающихся физико-химического аспекта процесса кальцинирования неочищенного бикарбоната натрия.

И. Минцер и Флорика Герге: **Синтез акрилового нитрила.**

Описывается непосредственный синтез акрилового нитрила из ацетилена и цианистой кислоты, проведенный в рамках лабораторных исследований Ичехима. Приводятся намеченные объективы исследования, дается описание использованной лабораторной установки и обсуждаются параметры процесса и достигнутые результаты.

Б. Райсс: **Вопрос химизации древесных и сельскохозяйственных отходов.**

Автор отмечает наличие запасов древесных и прочих растительных отходов в РНР, не используемых до настоящего времени посредством химизации.

Указывается практическая возможность химического использования этих отходов в сахарной промышленности, сухой перегонке и химической газификации. Приводятся последние зарубежные достижения в данной области.

ZUSAMMENFASSUNGEN

I. Drimuş und Lucia Zaharescu-Boerescu: **Nicolae Teclu**

Dieser Artikel wird zum Anlass des 40-jährigen Todestages Nicolae Teclus, einer der ersten rumänischen Chemiker, veröffentlicht. Mai weist auf die wichtigsten wissenschaftlichen Probleme, die Nicolae Teclu in seiner 40-jährigen Forschungstätigkeit beschäftigt haben und von ihm verwirklicht worden sind, hin.

St. Lupan und R. Bădoi: **Die gleichzeitige Tonerde — und Schwefelsäureherstellung aus Bauxit und Gips**

Es wird die gleichzeitige Gewinnung von Tonerde und Schwefelsäure aus einem Gemisch von Gips, Bauxit und Koks mit einem Sätigungsgrad (Saturationsgrad) $K = 1,5—1,25$ in einer Versuchsanlage beschrieben.

Es wurden 5—6% — ige SO_2 - Gase und eine Ausbeute in Al_2O_3 von 70—80% erzielt.

A. Buda und Valeria Ionescu: **Theoretische Betrachtungen über den Kalzinierungsprozess bei der Herstellung der kalzinierten Soda.**

In Rahmen dieser Veröffentlichung werden einige physisch-chemische Betrachtungen über den Kalzinierungsprozess des rohen Natriumhydrogencarbonats gestellt.

I. Minţer und Florica Gherghel: **Die Acrylsäurenitrilsynthese aus Acetilen und Cyanvasserstoff**

Die Verfasser beschreiben die direkte Synthese des aus Acetylen und Blausäure entstandenen acrylischen Nitrils wie es im Rahmen der Laborstudien des chemischen Forschungsinstitutes verwirklicht wurden. Man weist auf die Untersuchungsobjektive hin. Man beschreibt gleichzeitig die Laboreinrichtung und behandelt die Parameter des Vorganges und die erhaltenen Endresultate.

B. Raiss: **Das Problem der chemischen Verwertung der Holzabfälle und andrer pflanzlicher Abfälle in der R.V.R.**

Der Verfasser lenkt die Aufmerksamkeit auf die Holzreserven und anderen pflanzlichen Abfälle, welche in Rumänien verfügbar sind, jedoch auf chemischen Wege sehr wenig verwertet werden. Es wird die praktische Möglichkeit der chemischen Verwertung dieser Abfälle gezeigt, in der Richtung der Zukkerindustrie, der trockenen Destillation und der chemischen Vergasung. Gleichzeitig sind auch die letzten ausländischen technischen Ergebnisse auf diesem Gebiet erörtert.

C. Bodea, V. Tămaș și E. Kolosy: **Asupra preparării terpenelor biciclice policlorurate de tipul toxafenului din uleiurile de terebentină românești.**

S-a stabilit conținutul în fracțiune pinenică și camfenică a esențelor de terebentină obținute din cîteva uleiuri de terebentină comerciale românești. Fracțiunea pinenică, clorura de bornil și camfenul clorurate au arătat în cercetări biologice preliminare o acțiune insecticidă puternică. Se recomandă prepararea lor industrială ca substanțe insecticide.

К. Бодя, В. Тымаш и Е. Колоси: **О производстве двухцикличных полихлорированных терпенов типа токсафена из румынских скипидаров.**

Установлено содержание пиненовой и камфеновой фракции в очищенном скипидаре, полученном из ряда товарных сортов румынского скипидара. При предварительных биологических опытах доказано сильное инсектицидное действие хлорированного хлорида борнила и камфена. Рекомендуется их производство в промышленном маштабе, как инсектицидов.

C. Bodea, V. Tămaș und E. Kolosy: **Ueber die Herstellung der Polichlorderivate der bicyclischen Terpene des Thoxaphentypus aus rumänischen Terpentinölen.**

Es wurde der Gehalt der Terpentinessenzen in der Pinen und Camphenfraktion festgestellt, welche aus einigen rumänischen handelsüblichen Terpentinölen gewonnen wurden.

Die Pinenfraktion, das Bornilchlorid und das Camphen — die chloriert wurden — zeigten bei biologischen Vorversuchen eine starke insektizide Wirkung. Ihre industrielle Herstellung als Insektenbekämpfungsmittel wird empfohlen.

Th. I. Pirtea: **Metodă nouă, rapidă și precisă pentru dozarea gravimetrică a beriliului.**

Se propune o metodă nouă, rapidă și precisă pentru dozarea gravimetrică a beriliului care poate fi folosită și în prezența metalelor alcaline și a fierului.

Prin tratarea soluției cu ioni de beriliu cu un exces de soluție de carbonat de amoniu, se obține o combinație complexă, solubilă, care tratată mai departe cu o soluție concentrată de $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ formează imediat o combinație complexă.

Precipitatul obținut se filtrează, se usucă și se cîntărește. Sînt în curs cercetările pentru stabilirea exactă a constituției ionului complex final.

Cercetările continuă pentru a se stabili dozarea beriliului în prezența altor elemente. Metoda este încercată și pentru dozarea toriului și a altor elemente.

Т. И Пиртя: **Скоростной метод определения берилия.**

Предлагается новый скоростной метод весового определения берилия при наличии щелочных металлов и железа.

Путем обработки ионов берилия раствором карбоната амония в избытке, получается комплексное растворимое соединение. Последующей обработкой этого соединения концентрированым раствором $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ непосредственно образуется комплексное кристаллическое соединение.

Полученный осадок филтрируется, промывается и взвешивается.

Работа продолжается для точного определения структуры этого комплексного иона.

Исследования продолжаются для установления условий определения берилия, при наличии других элементов. Метод испытывался и для определения тория и других элементов.

Th. I. Pirtea: **Eine neue, schnelle und genaue Methode zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Berylliums.**

Es wird eine neue, schnelle und genaue Methode zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Berylliums vorgeschlagen, welche auch dann anwendbar ist, wenn in Gegenwart vom Beryllium Alkalimetalle und Eisen vorhanden sind.

Bei Behandlung der Berylliumanionenlösung mit einem Ueberschuss von Amoniumcarbonatlösung erhält man eine in Wasser lösliche komplexe Verbindung, welche nach weiterer Behandlung mit einer konzentrierten Lösung von $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ sofort eine komplexe Verbindung bildet.

Der erhaltene Niederschlag wird filtriert, getroknet und gewogen.

Es werden Versuche angestellt um die Konstitution des komplexen Ions zu bestimmen.

Die Forschungen werden fortgesetzt um die Bestimmung von Beryllium in Gegenwart anderer Elemente festzulegen.

Es wurden Versuche zur Bestimmung von Thorium und anderer Elemente angestellt.

A. Duca și N. Buruleanu: **Determinarea metalelor alcaline prin metoda polarografică derivată.**

Se propune o metodă originală simplă și rapidă pentru determinarea metalelor alcaline (Na—Cs, K — Cs) fără separări chimice prealabile, prin metoda polarografică derivată.

După expunerea principiului metodei, se dau cîteva rezultate grafice și exemple practice de determinare.

А. Дука и Н. Буруляну: **Определение щелочных металлов производным полярографическим методом.**

Предлагается оригинальный скоростной и весьма простой метод определения щелочных металлов (Na-Cs, K-Cs) без предварительного химического отделения производным полярографическим методом.

В статье описывается принцип метода, указываются достигнутые результаты, даются графики и практические примеры определения.

A. Duca und N. Buruleanu: **Bestimmung der Alkalimetalle durch eine abgeleitete polarographische Methode.**

Es wird eine originelle, einfache und rasche Methode zur Bestimmung der Alkalimetalle (Na—Cs, K — Cs) ohne vorherige chemische Absonderung durch eine abgeleitete polarographische Art vorgeschlagen.

Nach Anfürung des Prinzips der Methode, geben die Verfasser einige graphische Resultate und praktische Bestimmungsbeispiele an.

O. Frehden și I. Brîncoveanu: **Determinarea acetilenei în acetaldehidă brută sau distilată.**

In acest articol se descrie un procedeu rapid pentru determinarea acetilenei în acetaldehida brută; metoda prezintă importanță pentru conducerea fabricației acetaldehidei și în special la distilarea produsului.

О. Фреден и И. Брынковяну: **Определение ацетилена в неочищенном уксусном альдегиде.**

Описывается новый скоростной способ определения ацетилена в неочищенном уксусном альдегиде.

Процесс может быть применен на производствё уксусного альдегида и в особенности при перегонке продуктов.

O. Frehden und I. Brîncoveanu: **Bestimmung des Acetylens im rohen oder destillierten Acetaldehyd.**

In diesem Artikel wird ein rasches Verfahren zur Acetylenbestimmung in rohem Acetaldehyd beschrieben; das Verfahren ist für die Acetaldehydherstellung und insbesonders bei der Destillation des Produkts von Wichtigkeit.

Országos Műszaki Könyvtár

REVISTA DE CHIMIE

ANUL VII N-rul 7 IULIE 1956

DECLARAȚIA CONSILIULUI EXECUTIV AL FEDERAȚIEI MONDIALE A OAMENILOR DE ȘTIINȚĂ, CU PRIVIRE LA PRODUCȚIA ȘI EXPERIENȚELE CU ARMELE NUCLEARE

Intre 1 și 4 aprilie a.c. au avut loc la Pekin lucrările celei de a XVI-a sesiuni a Consiliului Executiv al Federației Mondiale a Oamenilor de Știință (F.M.O.S.).

Cu acest prilej, Consiliul Executiv a adoptat și a hotărît să dea publicității următoarea

DECLARAȚIE

Federația Mondială a Oamenilor de Știință împreună cu mai multe organizații și cu un număr de oameni de știință, dintre care unii de mare autoritate, a atras atenția în numeroase rînduri asupra pericolului pe care-l reprezintă producția continuă, stocarea și experiențele cu armele nucleare.

Federația socotește că acest pericol poate fi înlăturat numai prin încheierea pe baze largi a unei convenții între marile puteri, privind dezarmarea și scoaterea în afara legii a acestor arme.

De aceea, cea de a XVI-a reuniune a Consiliului Executiv al F.M.O.S. consideră binevenită continuarea discuțiilor în subcomitetul de dezarmare al Adunării Națiunilor Unite și face apel la toți participanții să facă un suprem efort pentru a ajunge la o înțelegere asupra punctelor în discuție. Astfel omenirea va fi scăpată de groaznica amenințare a exterminării în masă, care va continua să planeze asupra lumii pînă la realizarea unei asemenea înțelegeri.

Intre timp, mai multe țări continuă experiențele cu armele nucleare, în ciuda gravelor prejudicii cauzate de experiențele anterioare; în astfel de condiții acumularea elementelor radioactive în atmosferă sporește cu fiecare nouă explozie experimentală, fără să se țină seama că nu este încă cunoscută amploarea tulburărilor genetice de care ar putea suferi generațiile viitoare. Din aceste motive insistăm asupra necesității de a se încheia fără întîrziere o convenție internațională, menită să oprească orice noi experiențe cu armele atomice și termonucleare. Subliniem că interzicerea imediată a experiențelor cu armele nucleare poate fi realizată fără restricție, dat fiind că detectarea experiențelor cu astfel de arme nu prezintă dificultăți tehnice.

In fața acestei situații grave, apelăm la oamenii de știință din toate țările, să ridice cît mai hotărît glasul impotriva producției continue, a stocării și experiențelor cu aceste arme, astfel ca noile și marile surse de energie — cele nucleare — devenite utilizabile prin iscusința omenească, să poată fi întrebuințate exclusiv pentru scopuri pașnice, pentru a spori bogăția și fericirea întregii omeniri.

DEZVOLTAREA INDUSTRIEI CHIMICE IN U.R.S.S.

Sub titlul: „Să se asigure un nou avînt puternic în industria chimică" Ministrul industriei chimice a U.R.S.S., S.M. Tihomirov, publică în revista Himiceskaia Promîslennosti 1/1956 o amplă analiză privind realizările din industria chimică în cursul celui de al cincilea plan cincinal, precum și perspectivele măreţe ce se deschid acestui sector în U.R.S.S. în cel de al șaselea plan cincinal.

Analizînd rezultatele muncii în industria chimică în al cincilea plan cincinal, S. M. Tihomirov arată că datorită atenției permanente acordată industriei chimice din U.R.S.S. de către Comitetul Central al P.C.U.S. și de către guvernul sovietic, cum și datorită activității creatoare a muncitorilor din industria chimică, producția întreprinderilor Ministerului Industriei Chimice a crescut în anul 1955 cu mai mult de două ori față de anul 1950, depășind astfel creșterea prevăzută în planul cincinal care era de 185%.

Pe ramuri de producție, creșterea volumului de produse finite în anul 1955 în comparație cu anul 1950 a fost următoarea:

— produsele de bază, de sinteză organică (în afară de cauciuc) . . .243—347 %
— mase plastice, lacuri și vopsele 241%
— produse intermediare și coloranți de sinteză . . .210%
— anvelope 169%

Industria chimică din U.R.S.S. a produs în al cincilea plan cincinal o serie de produse chimice și din cauciuc, nefabricate mai înainte și necesare pentru economia națională, ca: noi tipuri de mase plastice, noi tipuri de coloranți stabili, alcool etilic sintetic, anvelope auto obținute în întregime din cauciuc sintetic etc.

Pe baza directivelor Congresului al XX-lea P.C.U.S. al șaselea plan cincinal trebuie să fie cincinalul trecerii economiei naționale la un nivel tehnic de producție mai înalt, cincinalul unei creșteri serioase a tuturor indicilor de calitate și a îmbunătățirii conducerii economice.

La creșterea volumului întregei producții industriale, în anul 1960, în raport cu anul 1955, aproximativ cu 65%, și a producției industriei grele aproximativ cu 70%, producția industriei chimice trebuie să crească cu mai mult de două ori.

Pentru cel de al șaselea plan cincinal, cele mai importante sarcini ale industriei chimice sînt următoarele:

1. Asigurarea agriculturii cu produsele chimice necesare

— Producția de îngrășăminte minerale în anul 1960 va atinge 19,6 miloane tone (204% față de producția anului 1955).

— Folosirea îngrășămintelor chimice împreună cu celelalte măsuri agrotehnice duce la sporirea recoltei medii la hectar bumbac, de la 13,1 la 33,6 chintale, pentru grîul de toamnă, de la 15 la 26,6 chintale, iar pentru sfecla de zahăr de la 140 la 282 chintale.

Pe sortimente, producția de îngrășăminte fosfatice va crește în cursul celui de al șaselea plan cincinal de circa 2 ori, a celor potasice de 1,6 ori, iar a făinei de fosforite de 2,9 ori. Acești indici de creștere implică mărirea producției de concentrat de apatit și de făină de fosforite de Kara Tau aproximativ de 2 ori, iar a acidului sulfuric de aproape 2 ori. In scopul de a apropia industria producătoare de îngrășăminte chimice de bazele de materii prime și de regiunile consumatoare, s-a prevăzut o creștere importantă a capacității de producție în industriile de îngrășăminte existente, precum și crearea de fabrici noi în republicile în care această industrie lipsește în prezent.

Astfel, în R.S.S. Gruzină s-a hotărît mărirea producției de îngrășăminte de 8 ori, în R.S.S. Estonă de 4 ori, în R.S.S. Ucraina de 2 ori, în R.S.S. Kazacă de 2 ori, în R.S.S. Uzbecă de 1,9 ori, în R.S.F.S.R. de 1,9 ori, în R.S.S. Armeană de 1,6 ori, în R.S.S. Letonă de 1,4 ori.

Producția de produse chimice împotriva dăunătorilor se va dezvolta atît din punct de vedere cantitativ, cît și prin creșterea numărului de sortimente, aceasta cu atît mai mult cu cît sporul de producție obținut din folosirea acestor produse chimice este foarte important; astfel, pentru fiecare rublă cheltuită pentru produsele chimice toxice, folosite în agrotehnică, se obține o creștere a recoltei pentru culturile de grîne și legume cu 5—10 ruble pentru culturile de bumbac, tehnice și fructe cu 15—30 ruble, pentru citrice cu 30—40 ruble.

In legătură cu această producție, trebuie menționat faptul că producția de D.D.T. s-a dezvoltat în cursul celui de al cincilea plan cincinal, de 9,7 ori, iar producția de hexacloran de 7,3 ori; cu toate acestea, volumul producției ambelor produse va continua să crească în al șaselea plan cincinal de aproximativ 2 ori în paralel cu producția altor noi sortimente.

Producția de herbicide va cunoaște un indice de creștere deosebit de important; din calculele tehnico-economice rezultă că în timp ce pentru plivitul manual al unui hectar sînt necesare 5—10 zile-om, cu ajutorul plivitului chimic din avion se pot lucra zilnic 100—200 ha.

2. Folosirea produselor petrolifere pentru industria de sinteză organică

In cursul celui de al șaselea plan cincinal se va trece la o folosire masivă a gazelor și celorlalte produse petrolifere pentru fabricarea cauciucului, a alcoolului etilic, a detergenților și a altor produse chimice, înlocuindu-se în întregime cu produse petrolifere, produsele alimentare care erau înainte destinate obținerii acestora. Producția de cauciuc sintetic va crește în această perioadă de 2,2 ori, cu toată renunțarea completă a folosirii cerealelor și cartofilor la fabricarea alcoolului etilic.

3. Mărirea producției de fibre sintetice

In al șaselea cincinal, producția de fibre sintetice trebuie să crească pînă la 330 000 m/an, iar capacitatea de prelucrare pentru fibrele artificiale trebuie să se mărească de 5,9 ori. Prin această creștere a producției de fibre sintetice și artificiale, se vor pune la dispoziția populației cantități sporite de țesături, în paralel cu utilizarea lor în diferite ramuri industriale în care ele nu au fost încă folosite, cum ar fi de exemplu pînza cord pentru anvelope făcută din fibre sintetice, etc.

O latură foarte importantă a sporirii producției de fibre artificiale și sintetice, în afara calității lor superioare constă din economia de brațe de muncă ce se realizează în acest sector. Astfel, în timp ce pentru obținerea unei tone de fire de bumbac sînt necesare 236 zile-om, a unei tone de lînă spălată 624 zile-om, a unei tone de fire de in în 463 zile-om, pentru obținerea unei tone de vicoză sînt necesare numai 70 zile-om.

4. Mărirea producției de anvelope

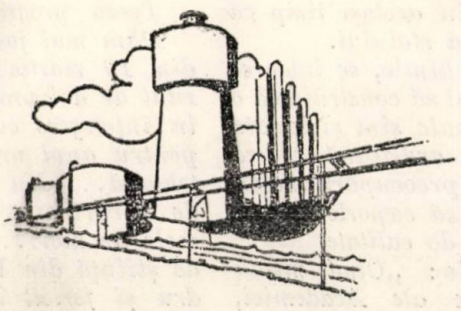
In anul 1960 producția de anvelope auto va fi dublată față de anul 1955. Această creștere spectaculoasă de producție se realizează în proporție de 40% prin mărirea capacității de producție a fabricilor existente și în proporție de 60% prin construirea de noi unități.

5. Creșterea producției de mase plastice

In cursul celui de al șaselea plan cincinal se va spori considerabil producția de rășini vinilice, poliamide, polietilena, polistiren, rășini epoxidice și altele sub formă de obiecte finite și de produse ajutătoare în alte sectoare industriale în care acestea pot înlocui metalele neferoase, cauciucul natural și alte materiale. Astfel, în industria cablurilor, fiecare tonă de policlorură de vinil economisește cîteva tone de plumb, iar în industria electrotehnică, siliconii măresc durata de funcționare a unor electromotoare de 8 ori, iar la gabarite egale forța electromotoarelor crește cu 35—65%.

*

Pentru realizarea acestor obiective, în afara măririi capacității de producție în întreprinderile existente, prin folosirea procedeelor tehnicii celei mai noi, se vor construi și pune în funcțiune un număr considerabil de mari unități noi, din care se citează: 11 uzine pentru prelucrarea produselor de bază în industria de sinteză organică, 9 uzine pentru fabricarea îngrășămintelor, 7 uzine pentru producția de cauciuc și prelucrarea lui. Noile unități vor fi utilate cu utilaje din cele mai perfecționate și se vor introduce procedee tehnologice automatizate, care vor înlocui procedeele manuale sau mecanice folosite pînă acum. Prin realizarea acestor obiective, industria chimică din U.R.S.S. va contribui alături de celelalte ramuri ale industriei socialiste și ale agriculturii la o nouă creștere rapidă a nivelului de trai al poporului sovietic.



NICOLAE TECLU
UN MARE CHIMIST ROMÎN (1839 — 1916)

Conf. I. DRIMUȘ și *ing. LUCIA ZAHARESCU-BOERESCU*

„Voi lupta toată viața în slujba dreptății și nu altfel"
N. TECLU, 1873.

La 26 iulie a.c. se împlinesc 40 de ani de la moartea lui Nicolae Teclu, unul dintre primii chimiști romîni care s-au bucurat de un renume mondial, încă în cursul secolului trecut. Nicolae Teclu s-a născut la Brașov, la 23 oct. 1839 dintr-o familie modestă de negustori. Școala primară și primele clase de liceu le-a urmat în orașul natal, unde a avut ca profesor de fizică și matematici pe Lwitz, despre care, cu ani în urmă Teclu va spune că nici la Viena nu a găsit profesor mai bun. Își termină studiile liceale la Viena. Încă din copilărie, preferințele lui Teclu au oscilat între artele plastice și științele exacte. Astfel se explică nehotărîrea sa pentru alegerea carierii. Se înscrie întîi la Politehnica din Viena, trece apoi la Academia de arte frumoase din München și studiază și termină la Berlin Academia de arte frumoase, secția de arhitectură. S-a întors în Ardeal, plin de dorința tinerească de a realiza lucruri mari, dar în atmosfera economică încremenită a Ardealului, din deceniul al 7-lea din secolul trecut, nu găsește nici un sprijin pentru îndeplinirea planurilor sale.

Nicolae Teclu

In 1869 îl găsim din nou la Viena, decis să-și schimbe specialitatea. La vîrsta de 29 de ani, devine din nou student, urmînd cursuri de chimie și tehnologie, lucrînd în același timp ca practicant la fabrica de hîrtie a statului.

După ce își ia licența în chimie, se întoarce din nou în Ardeal cu gîndul să construiască o fabrică de hîrtie. Strădaniile sale sînt și de data aceasta zadarnice. Nobilimea ardeleană refuză să „coboare" la nivelul unor preocupări industriale, iar capitaliștii preferă să exporte lemnul decît să-l transforme în hîrtie de calitate.

Mai tîrziu, Teclu va scrie: „Cînd mi-au căzut în mînă ultimile Anale ale Academiei, mi-a atras atenția calitatea proastă a hîrtiei. Primul gînd a fost să supun această hîrtie unei examinări precise. Am făcut-o. Este un gunoi ciudat..." Ce putea să facă prin 1871 un tînăr tehnician ardelean pentru a realiza planurile sale? Lua calea străinătății, împreună cu puternicul val de emigranți spre America. Dar Teclu nu merge pe drumul acestora. In 1871 scrie fratelui său Dumitru, tipograf editor din Brașov: „Oameni ca mine nu fug în America... Să nu fi în nici un caz îngrijorat de mine, niciodată nu am avut atîta energie ca acum..." Se întoarce din nou la Viena, pentru a-și desăvîrși cunoștințele. Lucrează la început ca adjunct al fostului său profesor Dr. Ludwig.

In laboratorul acestuia, Teclu a făcut primele cercetări științifice, care l-au făcut cunoscut în lumea oamenilor de știință. In această perioadă se ocupă în special de problemele anorganice, studiind compoziția unor meteorite din India [1], metodele de analiza silicaților [2], acțiunea pentaclorurii de fosfor asupra anhidridei wolframice [6], și sulfura de antimoniu [8]. Tot din această perioadă datează primele lucrări ale lui Teclu privind studiul arderii în general [3] și al flăcării de gaz [4].

Teclu progresează repede.

Dăm mai jos un extras dintr-o scrisoare a lui din 19 martie 1871: „...alaltăeri am fost vizitat de doi profesori de la Academia de Comerț în înțelegere cu rectorul, și solicitat să preiau pentru anul următor a doua catedră de chimie tehnică... Nu poți să-ți închipui cît am fost de surprins la asemenea succese ale activității mele de aici.... Să predau într-o înaltă școală de știință din Viena! Acest gînd mă face mîndru și fericit în același timp...

„Cu mult mai mult pot eu activa în sensul național, dacă eu continuu aici să mă perfecționez, ca specialist, pentru ca odată cu cunoștințe și renume excepțional, să mă alătur conaționalilor mei într-un mare cerc de activitate, poate la Universitatea din București. La Brașov mă așteaptă o viață depinzînd de o Eforie care nu este pe măsura misiunii ei..''

In 1880, Teclu este numit profesor definitiv al Academiei de Comerț din Viena.

Aici își continuă studiile asupra flăcării, publicînd numeroase lucrări [20, 25, 29, 32, 40, 44, 45, 48, 49, 51].

Incununarea studiilor făcute este construcția becului de gaz Teclu, care se găsește și azi în toate laboratoarele de chimie de pe glob, sub denumirea de „becul Teclu'' [21, 22, 31].

Experiențele asupra inversiunii flăcării sînt deosebit de interesante. Ele i-au servit să demonstreze că nu există diferență între gazele combustibile și gazele comburante.

In egală măsură cu studiul flăcării s-a ocupat de amestecurile de gaze explozive. Aceste studii au contribuit la elaborarea metodelor de prevenire a exploziilor din minele de cărbuni.

Incepînd din 1888 îl găsim și chimist al Atelierului de bancnote al Monetăriei Austriace și chimist al Imprimeriei Imperiale.

Teclu nu era numai un bun chimist, dar și un sportiv entuziast. Pe cînd își făcea studiile la München, Teclu avea și o deosebită pasiune pentru gimnastică, devenind unul din cei mai vestiți gimnaști din Bavaria. Datorită stăruinței lui s-au introdus în școlile bavareze ore de gimnastică. Tot datorită lui Teclu, s-au introdus în gimnaziul românesc din Brașov, pentru prima dată, lecțiile de gimnastică. Teclu înființează în Bavaria societatea de gimnastică „Turnerbund'' și ca reprezentant al Bavariei la diferite concursuri, obține succese remarcabile, aducînd cinste numelui de român.

La Viena, Teclu a căutat să strîngă în jurul lui studenții români pe care i-a îndrumat și i-a sprijinit.

Iată ce scrie Slavici în „Amintiri'' despre Teclu : „M. Eminescu asista și la experimentele chimice pe care N. Teclu ni le făcea nouă, tinerilor români, la Academia Comercială și la deprinderile gimnastice pe care, tot sub conducerea lui N. Teclu le făceam în sala unei societăți de gimnastică''.

La 2 iulie 1878, Secția științifică a Academiei Române îl alege membru. Cu ocazia ședinței de primire Teclu a vorbit despre relațiile dintre chimia organică și anorganică [7].

Teclu a fost un membru activ al Academiei Române.

Dorința continuu manifestată de Teclu de a veni la București ca profesor nu a putut fi realizată. Guvernele burghezo-moșierești nu au găsit fondurile necesare construirii unui laborator adecvat. Fiica lui care-l îngrijea, trăiește și astăzi la Viena, în vîrstă de 81 de ani.

In liniștea laboratorului său din Viena, a dus o muncă de cercetare în decurs de 40 de ani. A studiat tehnologia fabricării hîrtiei și a imaginat construirea a numeroase aparate pentru analiza ei.

A studiat în domeniul tehnologiei hîrtiei, problema cleiului [15,35]. A pus la punct o metodă de determinare a conținutului de fibre lemnoase în hîrtie [16], a elaborat metode și a proiectat aparate pentru determinarea rezistenței și grosimii hîrtiei [17, 18, 19, 27, și 28].

S-a ocupat cu studiul uleiurilor și pigmenților utilizați în pictură [9,11].

A pus la punct numeroase aparate de laborator destinate, fie laboratoarelor de încercări tehnologice, fie în scopuri didactice, ca : regulator de debit pentru gaze [4], aparat pentru determinarea intensității radiației luminoase [23], aparat pentru prepararea bioxidului de carbon solid [36] și numeroase aparate didactice [39].

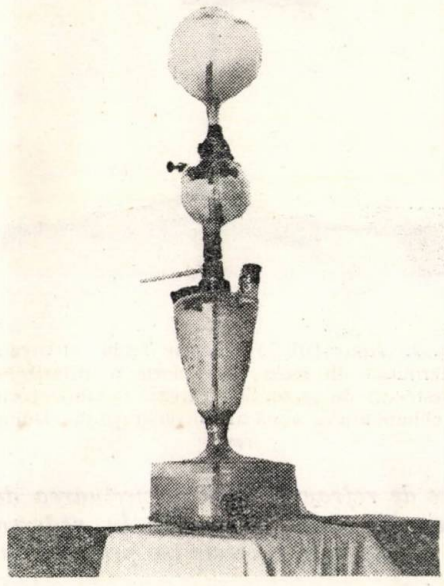


Fig. 1. O variantă a aparatului Kipp construit de Nicolae Teclu. Se păstrează în laboratorul de chimie anorganică al Universității din București.

O parte din aparatele lui Teclu au fost prezentate cu ocazia Expoziției din 1906 din București și cele care nu au fost distruse cu ocazia cutremurului din 1940 se găsesc și astăzi în păstrarea laboratorului de chimie anorganică al Universității din București.

Teclu a efectuat lucrări interesante privind citirea semnelor care au fost scrise sau imprimate pe hîrtii care au suferit ulterior carbonizări parțiale, carbonizări totale sau incinerări [47]. In acest scop a întreprins cercetări sistematice pe cele mai variate sorturi de hîrtie și cu cele mai variate cerneluri.

Metoda pentru a face scrisul din nou vizibil variază în funcție de felul hîrtiei, de felul cernelii și în special de gradul de degradare termică a hîrtiei.

Intre metodele recomandate, menționăm: scufundarea materialului cercetat în băi de lichide

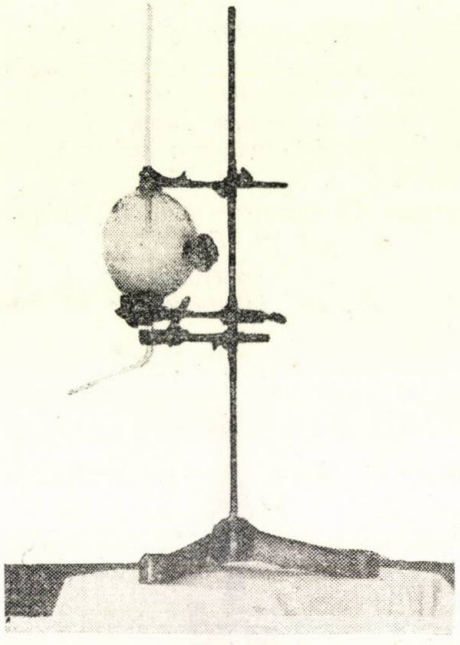


Fig. 2. Aparatul lui Nicolae Teclu cu care a determinat limitele de explozie a diferitelor amestecuri de gaze. Se păstrează în laboratorul de chimie anorganică al Universității din București.

cu indice de refracție indicat, efectuarea de reacții chimice în băile respective în vederea obținerii de precipitate colorate (se pretează la astfel

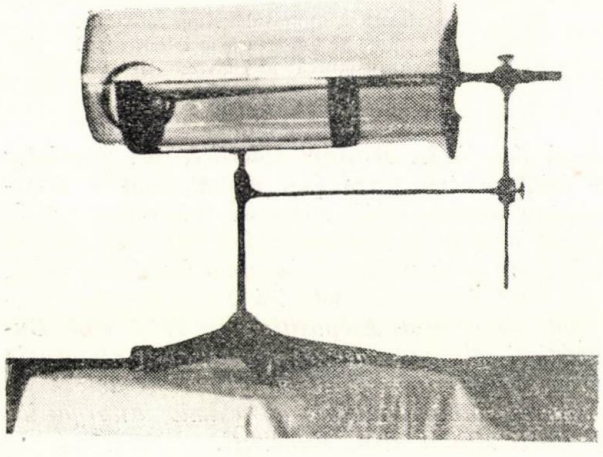


Fig. 3. Aparatul lui Nicolae Teclu pentru producerea bioxidului de carbon solid. Se păstrează la laboratorul de chimie anorganică al Universității din București.

de reacții în special cernelurile pe bază de fier), întărirea prin reacții chimice a culorii pigmenților din cernelurile de tipar și fotografice.

Această lucrare a lui Teclu a fost mult întrebuințată în criminalistică și metodele actuale din acest domeniu se bazează în parte tot pe acest prim studiu a lui Teclu.

Teclu a publicat un număr de 52 lucrări, unele în limba romînă și altele în limba germană.

In 1909, ajuns la limita de vîrsta, Teclu a fost pensionat.

A încetat din viață la 26 iulie 1916, în vîrstă de 77 de ani, cu puține zile înainte de începerea războiului dintre Romînia și Austro-Ungaria și a fost îngropat la Viena. A murit sărac, așa cum a fost toată viața.

Din necrologul ținut de Prof. chim. P. Poni, președintele Academiei Romîne, citățm: „Nicolae Teclu a fost unul dintre cei mai vechi membri ai Academiei. Timp de 37 de ani el a luat parte la sesiunile generale de lucru ale Academiei. Ne reamintim cu cîtă bucurie îl vedeam cum apărea în mijlocul nostru, ca un patriarh plin de bunătate, și cu cît interes îi ascultam cuvintele și sfaturile sale pline de înțelepciune."

Mergînd pe linia valorificării moștenirii intelectuale, Consiliul Central A.S.I.T. a înscris în planul său pe 1956 editarea lucrărilor lui Nicolae Teclu.

Bibliografie

I. **Lucrările lui Nicolae Teclu:**

[1]. *Analiza chimică a meteoritelor de la Goalpara din Assan* (India), Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften, Viena 1870.

[2] *Despre analiza silicaților*, Annalen der Chemie und Pharmazie. Tom. 61, 1870.

[3] *Procesele fizico-chimice ale arderii*, 1875.

[4] *Regulator de debit pentru gaze*, Poggendorf Annalen, sept. 1876.

[5] *Pompă cu aburi pentru aer*, Poggendorf Annalen, oct. 1876.

[6] *Asupra acțiunii pentaclorurei de fosfor asupra anhidridei acidului wolframic*, Liebigs Annalen der Chemie, 1877.

[7] *Relațiile între chimia organică și anorganică*, Discurs de recepțiune la Academia Romînă, Analele Academiei Romîne, 1879.

[8] *Despre sulfura de antimoniu*, Dingler's Politechn. Journ., pag. 236, 1880.

[9] *Relațiile dintre chimie și artele plastice, în special pictura*, Conferință ținută la Muzeul de istoria artelor din Viena în 1882 (Articolul a fost tradus în numeroase reviste de specialitatea culorilor. Notă Moisil).

[10] *Despre însemnătatea chimiei*, Almanahul Societății Academiei „Romînia Junâ", Viena, 1883.

[11] *Despre pigmentele anorganice*, Analele Academiei Romîne, 1883.

[12] *Despre predarea chimiei la Academia Comercială din Viena*, Jahresberichte der Wiener Handelsakademie, Viena 1888.

[13] *Despre elementele chimice*, Alamanahul Soc. Acad. „Romînia Junâ", Viena, 1888.

[14] *Kreisniss-Prüfer*, Jahresberichte der Wiener Handelsakademie, 1889.

[15] *Despre determinarea puterii de lipire a cleiului*, Edit. Acad. de Comerț din Viena, 1889.

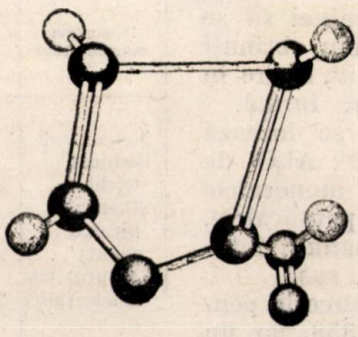
[16] *Determinarea conținutului de fibre lemnoase în hîrtie*, Edit. Acad. de Comerț din Viena, 1890.

[17] *Despre determinarea rezistenței hîrtiei*, Edit. Acad. de Comerț din Viena, 1890.

[18] *O nouă metodă pentru determinarea grosimii hîrtiei*, Edit. Academiei de Comerţ din Viena, 1891.
[19] *Despre determinarea rezistenţei cartonului*, Zeitschrift f. Nahrungsmitteluntersuchung, Hygiene u. Warenkunde, Viena, 1891.
[20] *Despre caracteristicile flacării I*, Journ. f. prakt. Chem. vol. 44, 1891.
[21] *Un nou bec de gaz pentru laborator*, Journ. für prakt. Chem. vol. 45, 1892, p. 281.
[22] *Despre problema becului de gaz pentru laborator*, Journ. für prakt. Chem. vol. 47, 1893, pag. 535.
[23] *Despre determinarea intensităţii razelor*, Journ. für prakt. Chem. vol. 47, 1893, pag. 568.
[24] *Despre problema generatorului de gaz cu funcţionare continuă*, Fresenius Zeitschr. f. Anal. Chemie, 1894.
[25] *Despre caracteristicile flacării II*, Journ. für prakt. Chem. vol. 52, 1895, pag. 145.
[26] *Despre determinarea vitezei de atracţie chimică*, Journ. f. prakt. Chem, vol. 52, 1895, pag. 277.
[27] *O nouă metodă pentru determinarea rezistenţei hîrtiei*, Zentralorgan f. Warenkunde u. Technologie Stuttgart, 1895.
[28] *Despre încercarea hîrtiei*, Dingler's Politechn. Journ. vol. 307, 1897.
[29] *Despre caracteristicile flacării III*, Journ. f. prakt. Chem. vol. 56, 1897, pag. 178.
[30] *Radiometrul magnetic*, Journ. f. prakt. vol. 58, 1898, 255.
[31] *Un nou bec de gaz pentru laborator*, Journ. f. prakt. Chem., 1898.
[32] *Despre caracteristicile flacării IV*, Journ f. prakt. Chem., 1899.
[33] *Despre determinarea cantitativă a ozonului*, Journ. f. Prakt. Chem., 1899.
[34] *Mijloace auxiliare de studii pentru cursurile de chimie generală şi tehnologie chimică* (In limba germană), Viena 1900, Editura autorului Idem 1905.
[35] *O nouă metodă pentru determinarea gradului de încleiere a hîrtiei*. Dingler's Politechn. Journ. Stuttgart, 1901.
[36] *Despre prepararea bioxidului de carbon solid*, Journ. f. prakt. Chem. vol. 67, 1903, pag. 423.
[37] *Despre sinteza apei*, Journ. f. prakt. Chem., vol 67, 1903, pag. 426.
[38] *Despre determinarea limitelor de explozie a amestecurilor de gaze*, Journ. f. prakt. Chem., vol. 75, 1904, pag. 212.
[39] — *Aparate pentru demonstraţiuni la curs. Aparate de laborator*, Journ. f. prakt. Chem. vol. 75, 1904, pag. 234. — *Despre transformarea flăcării de gaz de iluminat* (I), Journ. f. prakt. Chem. vol. 75, 1907, pag. 224. — *Arderea hidrogenului în oxigen şi a oxigenului în hidrogen* J. f. prakt. Chem. vol. 75, 1907. (II), — *Un aparat pentru explozie cu acţiune explozivă variabilă* (III) J. f. prakt. Chem. vol. 75,.
— *Despre separarea hidrogenului din apă cu ajutorul sodiului* (IV), J. f. prakt. Chem., vol. 75, 1907.
— *Despre determinarea cantitativă a bioxidului de carbon* (V), Journ. f. prakt. Chem, vol. 75, 1907.
[40] *Despre caracteristicile flacării* (V), Journ. f. prakt. Chem., vol. 69, 1904, pag. 359.
[41] *Despre prepararea gazului tonant*, Journ. f. prakt. Chem., vol. 69, 1904, pag. 362.
[42] *Despre electroliza apei*, Journ f. prakt. Chem., vol. 69, p. 364.
[43] *Un nou măsurător de grosime*, Zentralblatt f. Oester. Ungarn Papierindustrie, 1907.
[44] *Despre curgerea gazelor prin vase*, Journ. f. prakt. Chem., vol. 79, 1909.
[45] *Despre determinarea capacităţii de încălzire şi iluminare a gazului de iluminat*, Journ. f. prakt. Chem., vol. 79, 1909.
[46] *Despre determinarea limitelor de explozie în amestecurile de gaze*, Archiv für Kriminalanthropologie und Kriminalistik, vol. 37, 1910.
[47] *Despre descifrarea semnelor scrise de pe hîrtii carbonizate şi arse*, Archiv für Kriminalanthropologie und Kriminalistik, vol. 37, 1910, pag. 115.
[48] *Despre efectuarea încercărilor de ardere.*, Chem. Zeitung, nr. 71, 1910, pag. 628.
[49] *Despre ruperea flăcării becului de gaz*, Journ. f. prakt. Chem., vol. 82, 1910.
[50] *Studii asupra electricităţii atmosferice* (în limba germană) Bul. Secţiei Ştiinţifice a Academiei Romîne, Seria II, nr. 1, 1913.
[51] *Contribuţiuni la caracteristicile flacării*, Analele Acad. Romîne, Seria II, Tom. XXXV, 1913.
[52] *Studii asupra electricităţii atmosferice* (în limba germană), Bul. Secţiei Ştiinţifice a Acad. Rom., 1914.

II. Lucrări despre Teclu:

[53] * * *: Seziunea extraordinară a Academiei Romîne din 1879, Analele Acad. Rom. seria II, vol. I.
[54] Prof. Dr. St. Minovici: *Raport asupra congresului internaţional de chimie aplicată ţinut la Viena* în 1898, Bucureşti, 1898.
[55] Prof. Iuliu Moisil: *A şaptezecea aniversare a chimistului romîn Nicolae Teclu*, Bucureşti, 1909.
[56] P. Poni: *Nicolae Teclu.* Necrolog rostit la şedinţa Acad. Romîne din 15 sept. 1916, Bul. Secţiei Ştiinţifice a Acad. Romîne., sept. 1916.
[57] E. Angelescu: *Nicolae Teclu, cu ocazia împlinirii a o sută ani de la naşterea lui*, Natura decembrie, 1939.
[58] * * *: *Diferite note şi scrisori păstrate de familia Teclu.*



FABRICAREA CONCOMITENTĂ A ALUMINEI ŞI A ACIDULUI SULFURIC DIN BAUXITĂ ŞI GIPS

INCERCĂRI ÎN FAZĂ PILOT

Ing. ŞT. LUPAN şi chim. R. BĂDOI

Bauxitele bihorene cunoscute de la începutul secolului au constituit singurul zăcămînt cunoscut de bauxite în această parte a Europei, pînă la descoperirea în 1925 a importantelor zăcăminte de bauxite din Ungaria şi Jugoslavia.

Spre deosebire de acestea, care sînt böhmito-hidrargilitice şi cu un conţinut de silice redus, putîndu-se prelucra relativ uşor după procedeul Bayer, bauxitele romîneşti conţin alumina ca monohidrolite şi anume sub forma cristalină alfa ca diaspor şi sub forma amorfă de alumogel, însoţite de cantităţi reduse de trihidralite, în special ca hidrargilită.

Conţinutul de apă de 10—14% precum şi alura curbelor de deshidratare cu palierul specific bauxitelor diasporice le clasifică în această categorie.

Duritatea bauxitelor romîneşti şi rezistenţa lor la atacul chimic nu le face apte pentru o prelucrare Bayer decît dacă se triplează presiunea obişnuită de lucru, dar conţinutul de silice extrem de variabil face ca prelucrarea alcalină să fie nerecomandabilă.

Zăcămintele din R.P.R. sînt lenticulare şi aceste variaţii se menţin chiar în cuprinsul aceleaşi lentile.

Silicea se găseşte sub formă de cuarţ şi numai mici cantităţi sînt legate ca silicaţi.

TiO_2 se găseşte ca sfen şi rutil şi variază în jurul unui conţinut de 3%. Fierul se găseşte atît sub forma oxizilor ca limonită şi hematită, cît şi ca magnetită.

Majoritatea bauxitelor sînt puternic feruginoase, de culoare roşie-brună, compacte, avînd o greutate specifică de 3,5—4,7 greu de sfărîmat, pe cînd cele silicioase alb-gălbui sînt mai puţin compacte, cu o greutate specifică de 2,9—3,4.

Caracterul diasporic al bauxitelor romîneşti şi conţinutul variabil de silice, a determinat ca încercările de fabricare a aluminei să se îndrepte pe linia aluminaţilor de calciu, obţinuţi prin clincherizare în cuptor rotativ, topire în cuptor electric sau zgurificare în furnal.

Amestecul de bauxită şi calcar se dozează astfel ca să satisfacă raportul CaO : Al_2O_3 de 0,55 pentru formarea aluminatului monocalcic pînă la 0,92 pentru trialuminat pentacalcic, adică cuprinderea în diagrama Rankin între cei doi aluminaţi solubili de mai sus.

Un adaos insuficient de calcar duce la pentaaluminat tricalcic cu raportul 0,338, iar un exces la aluminatul tricalcic cu raportul 1,65 care insolubilizează alumina conţinută.

Ritmul viguros în care se dezvoltă industria chimică, ca şi întreaga industrie în R.P.R. solicită cantităţi mereu crescînde de acid sulfuric. În acest scop, s-a reluat în studiu încă din anul 1951 înlocuirea calcarului cu gips care să cedeze SO_2 pentru fabricarea concomitentă a acidului sulfuric şi a clincherului de aluminaţi de calciu ca produs intermediar, în vederea obţinerii aluminei, după acelaşi procedeu experimentat de unul din noi în 1940 la staţia pilot de la C. C. nr. 2 Aceste încercări au fost necesare pentru a asigura producţia aluminei şi a suplini în acelaşi timp lipsa de pirite pentru acidul sulfuric, caurmare a cedării temporare a Ardealului de nord, sursa de alimentare cu materie primă pentru noua fabrică de acid sulfuric pusă în funcţiune în anul 1940 la C. C. nr. 2.

Scurte consideraţii asupra reacţiilor dintre bauxită şi gips

Amestecul de bauxită şi gips trebuie astfel dozat încît să ducă la formarea aluminaţilor de calciu solubili şi a produşilor de insolubilizare a silicei şi să se împiedice reacţiile care provoacă pierderi de Al_2O_3 prin formarea de silico-aluminaţi de calciu insolubili, iar clincherul obţinut să aibă astfel de proprietăţi fizice şi mineralogice, încît să permită uşor solubilizarea ulterioară a aluminei.

Dintre componenţii amestecului iniţial de bauxită, gips şi cocs, sînt prezenţi final următorii componenţi de bază :

Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2, TiO_2 şi CaO.

Oxidul de calciu necesar reacţiilor din cuptor se obţine prin reducerea termică a gipsului.

Reacţia între CaO şi SiO_2, după cum se vede în fig.1 formează compuşii :

Denumirea componenţilor	Formula	SiO_2 %	CaO %	Temperatura topire °C	CaO/SiO_2 raport molar	CaO/SiO_2 raport gravimetric
Metasilicat	$CaO.SiO_2$	51,81	48,29	1540	1	0,934
Bisilicat tricalcic. .	$3CaO.2SiO_2$	41,66	58,34	1475	1,5	1,400
Silicatul bicalcic (belit) . .	$2CaO.SiO_2$	34,83	65,17	2130	2	1,870
Silicatul tricalcic (alit)	$3CaO.SiO_2$	26,32	73,68	1900	3	2,800

Reacţia între CaO şi Al_2O_3. Diagrama de topire a acestui sistem indică existenţa a 4 combinaţii (fig. 2):

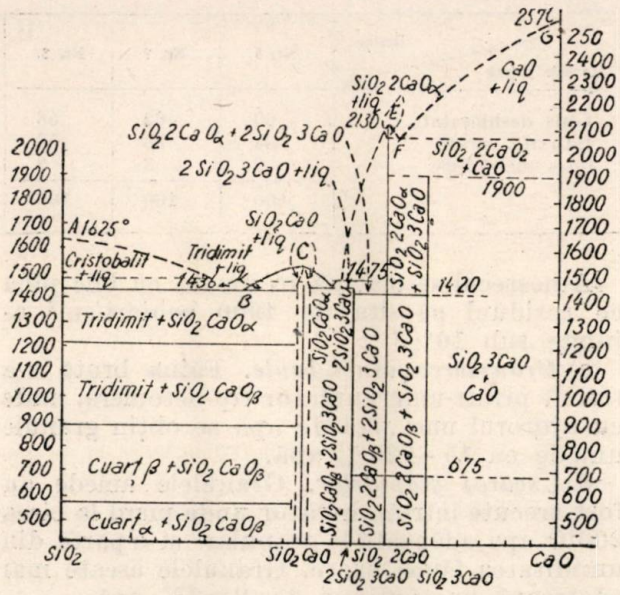


Fig. 1. Sistemul $CaO - SiO_2$.

Denumirea componenţilor	Formula	Al_2O_3 %	CaO %	Temperatura topire °C	CaO/Al_2O_3 raport molar	CaO/Al_2O_3 raport gravimetric
Aluminatul tricalcic	$3CaO.Al_2O_3$	37,73	62,27	1535	3	1,651
Trialuminatul pentacalcic	$5CaO.3Al_2O_3$	53,37	47,83	1455	1,66	0,917
Idem, după Bussem-Eitel	$12CaO.7Al_2O_3$	51,46	48,54	—	1,71	0,943
Aluminatul monocalcic	$CaO.Al_2O_3$	64,32	35,88	1600	1	0,55
Pentaaluminatul tricalcic	$3CaO.5Al_2O_3$	75,18	24,82	1720	0,6	0,338

Componenţii solubili care prezintă interes pentru extragerea aluminei sînt aluminatul monocalcic şi trialuminatul pentacalcic. Reacţia între CaO şi Al_2O_3 începe la 1000...1100°C, şi odată cu ridicarea temperaturii la 1250...1400°C, compoziţia aluminaţilor de calciu formaţi se apropie de raportul CaO/Al_2O_3, din şarjă.

Reacţiile între CaO, Al_2O_3, SiO_2. Diagrama de topire după Rankin (fig. 3) a acestui sistem indică existenţa unei serii de cîmpuri în limitele cărora cristalizează la început compuşii: trialuminatul pentacalcic, aluminatul monocalcic, silicatul bicalcic şi silico-aluminatul bicalcic, gelenitul, ($2CaO.Al_2O_3SiO_2$) cu compoziţia:

SiO_2 % — 21,90; Al_2O_3 % — 36,69; CaO % — 41,41;

temperatura de topire 1590°C.

Dozarea trebuie făcută astfel, încît clincherul obţinut să se înscrie în triunghiul $2CaO\ SiO_2 - 5CaO\ 3Al_2O_3 - CaOAl_2O_3$ haşurat, care conţine compuşi ai aluminei, uşor solubili evitîndu-se formarea compuşilor insolubili în soluţiile de sodă, în special a gelenitului.

Reacţia între CaO şi Fe_2O_3. Pe diagrama de topire

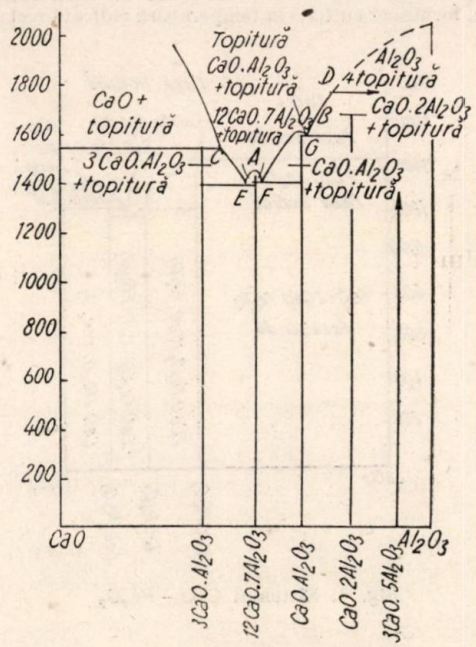


Fig. 2. Sistemul $CaO - Al_2O_3$.

a sistemului (fig. 4) apar doi compuşi importanţi:

Denumirea componenţilor	Formula	Fe_2O_3 %	CaO %	Temperatura topire, °C	CaO/Fe_2O_3 raport molar	CaO/Fe_2O_3 raport gravimetric
Ferit monocalcic	$CaO.Fe_2O_3$	74,08	25,92	1435	1	0,35
Ferit bicalcic	$2CaO.Fe_2O_3$	58,74	41,26	1216	2	0,70

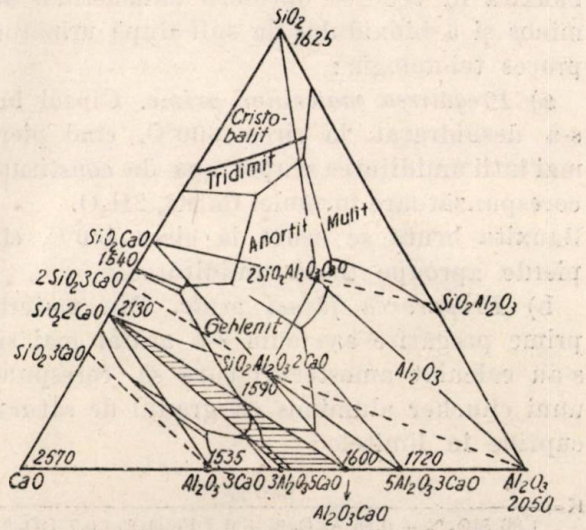


Fig. 3. Sistemul $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$.

Reacţia între CaO şi Fe_2O_3 se desfăşoară cu viteză mare de la 800 ... 900°C. La 1000°C componenţii reacţionează complet dînd ferit monocalcic. Formarea feritului bicalcic

în cantităţi mai mari este nedorită la temperartura medie de ardere (1250°) deoarece provoacă topituri care deranjează mersul normal al cuptorului

Reacţia între TiO_2 şi CaO. Bioxidul de titan existent în bauxite, formează cu CaO la temperatură ridicată metatitana-

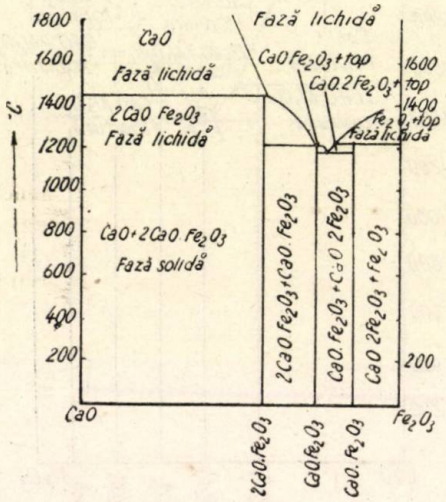


Fig. 4. Sistemul $CaO - Fe_2O_3$.

tul de calciu ($CaO.TiO_2$) legînd cantitatea corespunzătoare de CaO.

Condiţii experimentale în pilot

Pe baza încercărilor preliminare făcute în laborator şi a rezultatelor experimentale obţinute în pilot în anul 1953 în problema „acid sulfuric şi ciment portland din gips" de către un colectiv ICECHIM, sub conducerea regretatului acad. prof. Gh. Spacu, s-a trecut la experimentarea în fază pilot a arderii gips-bauxită în vederea obţinerii clincherului aluminos şi a bioxidului de sulf după următorul proces tehnologic:

a) *Pregătirea materiilor prime.* Gipsul brut s-a deshidratat la circa 600°C, cînd pierde mai întîi umiditatea şi apoi apa de constituţie, corespunzătoare formulei $CaSO_4.2H_2O$.

Bauxita brută se usucă la circa 130°C, cînd pierde aproape toată umiditatea.

b) *Prepararea făinei brute.* Din materiile prime pregătite aşa cum s-a arătat mai sus, s-au calculat amestecuri care să corespundă unui clincher aluminos cu gradul de saturare cuprins în limitele:

$$K = \frac{CaO\,\%}{1{,}86\ SiO_2\,\% + 0{,}55\ Al_2O_3\,\% + 0{,}7\ Fe_2O_3\,\% + 0{,}7\ TiO_2\,\%} =$$

$$= 1{,}05 - 1{,}26.$$

Adaos de cocs: 4,7% faţă de gipsul deshidratat conform reacţiei (3).

Compoziţia amestecurilor preparate în instalaţia semiindustrială a fost:

Materia primă \ Reţeta	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3.
Gips deshidratat . . .	63	62	58
Bauxită uscată	34	35	59
Cocs metalurgic	3	3	3
	100	100	100

Amestecul se macină în moara cu bile pînă ce reziduul pe sita de 4900 ochiuri/cm² ajunge sub 10%.

c) *Granularea făinei brute.* Făina brută s-a trecut printr-un granulator tip betonieră, unde cu ajutorul unei ploi de apă se obţin granule umede cu 15 — 20% apă.

d) *Uscarea granulelor.* Granulele umede au fost trecute într-un uscător unde pierd la circa 200°C apa adăugată la granulare şi o parte din umiditatea făinei brute. Granulele uscate mai păstrează un conţinut de 2—3% apă.

e) *Arderea amestecului brut granulat.* Arderile s-au executat într-un cuptor rotativ, căptuşit cu cărămizi de şamotă obişnuită 34—35 SK, avînd următoarele caracteristici: lungimea 7000 mm, diametrul interior 600 mm, înclinarea 6%, prevăzut cu dispozitiv de alimentare automat, montat la capătul superior.

S-a lucrat cu două turaţii:

Viteza de rotire	Mare	Mică
Turaţia, rot/min.	0,67	0,33
Durata unei ture, s	89	182
Timp de parcurgerea materialului prin cuptor, min	45	105
Capacitatea de alimentare, kg/h	240	120

Arderea s-a făcut cu gaz metan.

Amestecul brut se introduce în cuptor sub formă de granule. În zona temperaturii de 900°C are loc deshidratarea hidroxidului de aluminiu, care intră în compoziţia bauxitei şi reducerea sulfatului de calciu la sulfură de calciu cu ajutorul cocsului din amestec:

$$CaSO_4 + 2C \rightarrow CaS + 2CO_2 \qquad (1)$$

Între 900 şi 1100°C are loc reacţia între sulfura de calciu rezultată la (1) şi sulfatul de calciu nereacţionat din şarjă

$$3CaSO_4 + CaS \rightarrow 4\ CaO + 4SO_2 \qquad (2)$$

însumînd (1) + (2) rezultă ecuaţia totalizatoare:

$$4CaSO_4 + 2C \rightarrow 4CaO + 4SO_2 + 2CO_2 \qquad (3)$$

Tot în acest interval de temperatură au loc şi reacţiile de formare a aluminatului monocalcic şi feriţilor de calciu.

De la 1100°C începe reacția între CaO și SiO_2, care duce odată cu creșterea temperaturii la formarea silicatului bicalcic și reacția între CaO și Al_2O_3, care duce la formarea aluminaților de calciu conform dozajului șarjei.

Temperatura materialului în zona de clincherizarea este de 1250...1300°C. Citirea temperaturii s-a făcut cu ajutorul unui pirometru optic și a unui termocuplu montat la cuptor în dreptul zonei de clincherizare la circa 2,50 m de la gura de evacuare a clincherului. Temperatura gazelor evacuate măsurată cu ajutorul unui termocuplu instalat la camera de desprăfuire, sub țeava de alimentare, a fost între 600...700°C.

Funcționarea normală a cuptorului de prăjire este caracterizată printr-o anumită componență a gazelor evacuate, analizate cu un aparat Orsat. Oxigenul nu trebuie să depășească valoarea de 0,5 — 1%, iar CO să lipsească complet. Conținutul în SO_2 a gazelor obținute a variat între 5 — 6%.

Atmosfera în cuptor nu trebuie să fie prea oxidantă, deoarece la un conținut de O_2 peste 1,5% se formează sulfatul bazic de calciu ($CaSO_4$. CaO) care dă prin topire bulgări mari de clincher care deranjează buna funcționare a cuptorului. În cazul unei atmosfere reducătoare (prezent CO și lipsă de oxigen) se formează sulfură de calciu CaS în clincher, care se topește ușor, formînd inele în cuptor și scade calitatea clincherului, iar în gaze rezultă hidrogen sulfurat și oxisulfură de carbon, care sînt vătămătoare în procesul de fabricare a acidului sulfuric de contact, întrucît otrăvesc catalizatorul.

La un regim normal de prăjire, materialul se deplasează în cuptor, într-un strat uniform și iese din cuptor sub formă de granule, de culoare gri închis. Un clincher bine copt are aceeași culoare în toată masa lui. Materialul prăjit se răcește lent pentru a da posibilitatea formării de cristale mari, ușor solubile în soluția de carbonat de sodiu și pentru a se favoriza transformarea modificației beta a silicatului bicalcic în modificația gama, care autopulverizează clincherul obținut datorită creșterii de volum cu circa 10% (beta 2 CaO. SiO_2 are greutatea specifică 3,28 — iar gama 2CaO.SiO_2—2,97).

Flacăra se dirijează spre materialul care este în curs de clincherizare. Dacă flacăra bate pe peretele gol al cuptorului, acesta se supraîncălzește și granulele de material, care vin în contact cu acesta, se topesc la suprafață și se lipesc de perete, provocînd formarea inelului. S-a căutat să se obțină o zonă de coacere alungită și cu temperatura continuu crescătoare spre arzător.

Materiile prime cu care s-a făcut experimentarea în pilot, au avut următoarele caracteristici :

Bauxitele roșii bihorene întrebuințate în aceste încercări au avut analize cuprinse în limitele :

SiO_2 = 3,4—5,5%; Al_2O_3 = 46—59%; Fe_2O_3 = 22—31%; TiO_2 = 2,5—3,5%; CaO = 0,6—1,7%; PC = 10,8—12,1%, de tipul utilizat în mod curent în industria chimică.

A doua materie primă, gipsul, se găsește în depozite destul de mari, în R.P.R. Gipsul cu care s-a lucrat, provenea dintr-un zăcămînt din regiunea Turda.

Gipsul deshidratat în prealabil la 600°C are în medie analiza :

SiO_2 = 0,14%; Al_2O_3 = 0,2%; Fe_2O_3 = 0,1%; CaO = 40%; MgO = 0,3%; SO_3 = 56,5%; PC = 2,76%.

Cocsul întrebuințat a avut analiza medie :

SiO_2 = 3,8%; Al_2O_3 = 2,4%; Fe_2O_3 = 2,1%; CaO = 0,5%; MgO = 0,1%; H_2O = 2,2%, cărbune fix = 88,2% și volatile = 0,7%.

În timp ce cocsul și gipsul au fost bine omogenizate și analiza reprezintă compoziția chimică medie, la bauxită analiza a variat în limitele arătate, putîndu-se lua în medie 4,5% SiO_2, 52% Al_2O_3, 27% Fe_2O_3 și 3% TiO_2, cu 11% pierderi la calcinare.

Prin măcinarea ulterioară a materialelor s-a ajuns la amestecuri omogene după trei rețete cu gradul de saturare 1,06; 1,20 și 1,26; astfel ca să se încadreze în zona cimenturilor aluminoase în diagrama ternară Rankin.

Rezultate experimentale

Clincherele au fost calculate după tabela de mai jos contîndu-se pe concentrațiile de SO_2 în gaze date în ultima coloană.

Rețeta nr.	Grad saturare K	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Conc. SO_2 în gaze
1	1,26	3,10	36,70	12,80	1,50	45,55	0,35	5,5—6%
2	1,20	3,12	37,40	13,40	1,50	44,25	0,33	5,1—5,8%
3	1,06	3,45	38,26	14,90	1,64	41,45	0,36	4,8—5,5%

Se observă la rețeta 3, care conține peste 38% Al_2O_3 un conținut în gaze de 4,8 — 5,5 SO_2, în timp ce la rețetele 1 și 2, cu un conținut de 36,7 — 37,4% Al_2O_3 avem o creștere a conținutului de SO_2 pînă la 5,8—6%.

Față de rețetele calculate de mai sus s-a obținut în pilot, în cele 30 clinchere fabricate, următoarele compoziții medii :

Rețeta nr.	Grad de saturație K	Temperatura clincherizare	%								
			H_2O	PC	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	SO_3	MgO
1	1,26	1300	0,21	0,20	4,04	35,57	11,93	1,45	42,99	5,57	0,22
2	1,20	1200	0,26	1,16	3,19	33,72	11,02	1,16	38,76	9,95	0,99
3	1,06	1260									
		1300	0,19	0,77	3,91	36,17	11,76	1,52	43,99	1,30	0,10

Clincherele conțin 33 — 36 % Al_2O_3. Se constată că la clincherizări la temperaturi mai

Consumurile specifice pe tona de clincher obținut sînt în medie :

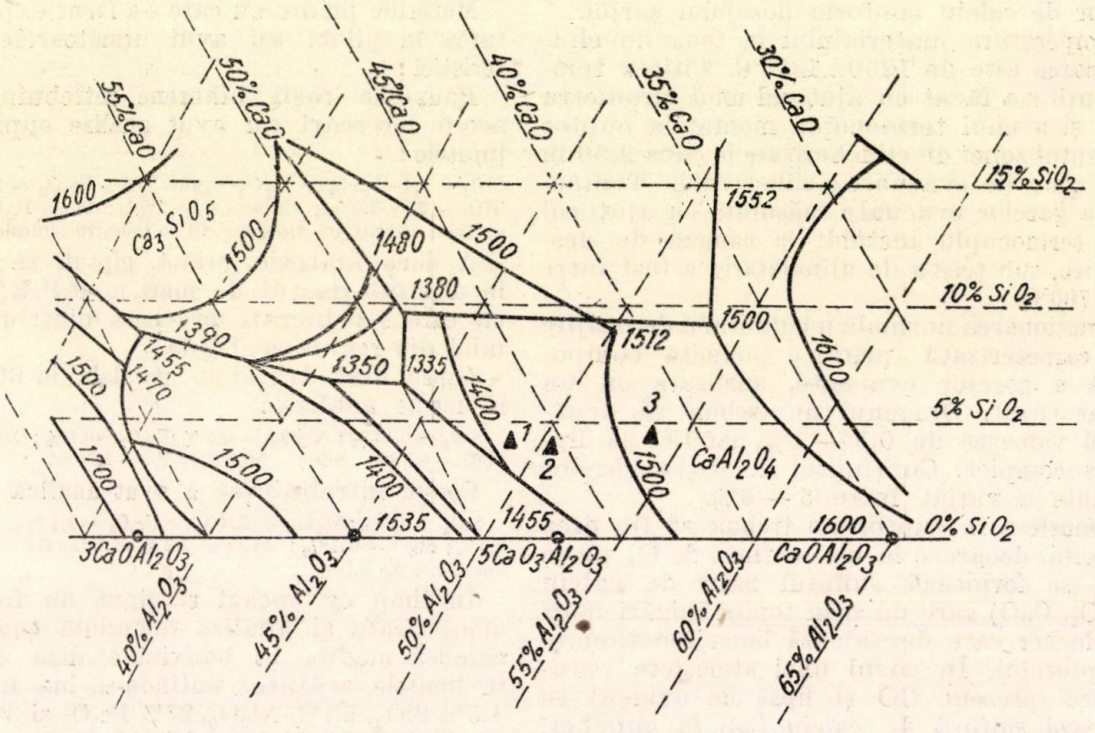


Fig. 5. Sistemul $SiO_2 - CaO - Al_2O_3$.
Δ — locul de înscriere a clincherelor *1*, *2* și *3*.

joase (1200°C) disocierea gipsului nu s-a terminat (rețeta 2) și clincherul mai conține circa 10 % SO_3. Diferențele față de clincherele calculate sînt datorite conținutului de $CaSO_4$ rămas nedisociat și neomogenității materiei prime. În mod normal, în clincher nu trebuie să mai rămînă mai mult de 2 % sulfat de calciu nedisociat.

Gazele au avut în medie următorul conținut :

	SO_2	CO_2	O_2	CO	N_2
Calculat	6,6	11,9	1,8	—	79,7
Analizat	5	8,5	0,70	—	86,8

În instalația pilot s-au obținut și valori mai mari pentru conținutul în SO_2, cînd s-a mers cu debit de material de 240kg/h, aceasta numai pentru un timp scurt, necesar pentru a micșora temperatura cuptorului. Nu s-a putut merge în permanență cu acest debit mare din cauză că stratul de material fiind prea gros și timpul de retenție mic, clincherul ieșea nears ; s-a presupus însă că la scară industrială, cu un debit mare la alimentare și un timp de retenție crescut în cuptor, concentratele SO_2 în gaze vor crește.

Rețeta	1	2	3
Bauxită, kg	615	625	695
Gips deshidratat, kg	1135	1110	1035
Cocs, kg	54	53,5	53

Consumul specific de combustibil a fost în medie de 240 $N m^3$ gaz metan echivalent cu circa 274 kg combustibil convențional.

Clincherele aluminoase obținute s-au valorificat la alumină prin extracție alcalină cu o soluție de 30 g/l Na_2CO_3 la un raport de atac moli Na_2CO_3/moli Al_2O_3 cuprins între 1,2—2,3.

In acest scop, clincherul s-a măcinat într-o moară cu bile pînă la finețea de 3—4 % refuz pe sita de 4900 ochiuri/cm^2 după care s-a trecut în dizolvator, unde se află leșia alcalină. Soluția este omogenizată cu un agitator cu circa 700—1 000 rot/min, timp de 3 ore.

După cum se vede din diagrama nr. 6 încercările au arătat că raportul de atac = 2,3 dă randamentele de extracție cele mai ridicate, însă se ridică și conținutul de silice pînă la 0,7 % în alumina extrasă.

Randamentele în alumină, în funcție de temperatura de extracție, la un raport de atac de 2,3 sînt înfățișate în diagrama 7, cu obser-

vaţia că extracţiile s-au făcut după o lună, ceea ce explică diferenţele de solubilitate faţă de diagrama 6.

Nr. Reţetei	Grad de saturaţie K	Temperatura de clincherizare, °C	Al_2O_3% extras la temperatura de:			
			30°	60°	80°	100°
1	1,26	1300	73	80	81	82
2	1,20	1200	65	67	70	75
3	1,06	1260	75	78	80	83
		1300				

Randamentele de extracţie scăzute la reţeta nr. 2 sînt datorite unei temperaturi de clincherizare joase (1200°C).

Raportînd final consumurile specifice obţinute asupra aluminei de 100% considerîndu-se

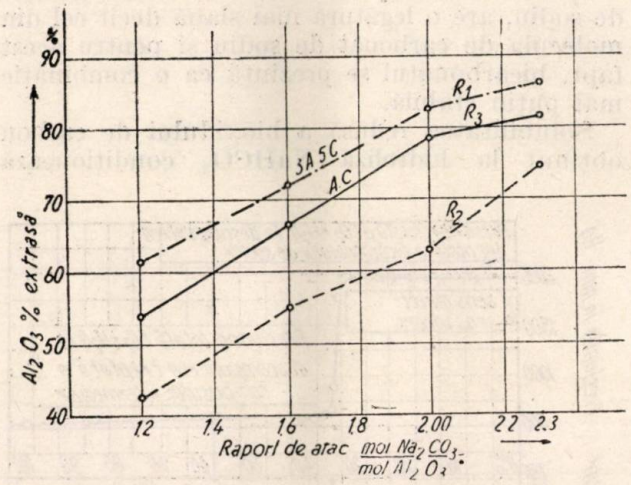


Fig. 6. Solubilitatea Al_2O_3 în funcţie de raportul de atac $\frac{\text{mol } Na_2CO_3}{\text{mol } Al_2O_3}$

o extracţie optimă industrială de 80% Al_2O_3 faţă de alumina conţinută la clincher, se obţin:

Consumuri specifice la tona de Al_2O_3

Reţeta	1	2	3
Bauxită, kg	2080	2190	2270
Gips deshidratat, kg	3860	3700	3380
Cocs, kg	183	178	175
Combustibil:			
Gaz metan, m^3	845	805	780
Echivalent, kg			
Combustibil convenţional	966	920	892

Rezultă că se pot calcula mediile rotunjite de fiecare tonă de alumină, un consum specific de 2200 kg bauxită, 3650 kg gips, 180 kg cocs şi 920 kg combustibil convenţional.

Al doilea produs de valorificat sînt gazele SO_2, care pot fi utilizate mai departe la fabricarea acidului sulfuric, prin procedeele clasice.

Cantitatea de SO_2, care ar rezulta la clincherizare cu 98% transformare a sulfatului de calciu, este dată în tabela de mai jos:

Reţeta	kg SO_2 la tona de:		
	amestec	clincher	alumină
1	285	520	1765
2	280	500	1680
3	262	470	1530

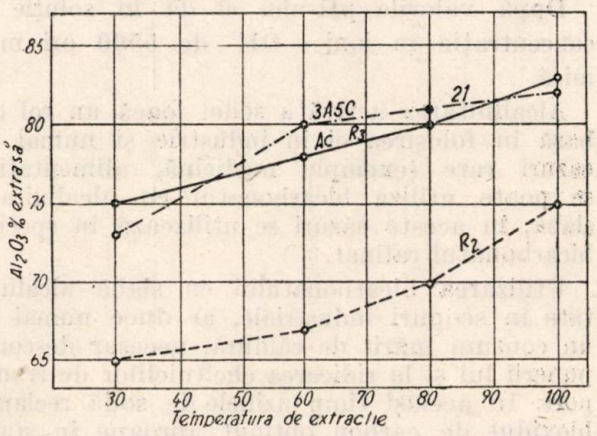


Fig. 7 Solubilitatea Al_2O_3 în funcţie de temperatura de extracţie, raport de atac 2,3.

Rezultă că la fiecare tonă de clincher aluminos, respectiv la fiecare tonă alumină calcinată, se poate obţine ca produs secundar cantitatea de acid sulfuric monohidrat arătată mai jos:

Reţeta	kg H_2SO_4 la tona de:	
	Clincher aluminos	Alumină calcinată
1	795	2700
2	765	2570
3	720	2340

Rezultatele experienţelor în pilot făcute la ICECHIM (1954—1955) au fost comunicate în parte la Congresul metalelor uşoare de la Budapesta, din 28—30 septembrie 1955. Intr-un număr viitor al revistei se vor prezenta rezultatele încercărilor industriale făcute în martie 1956 pentru verificarea datelor de mai sus.

CONSIDERAȚII TEORETICE ASUPRA PROCESULUI DE CALCINARE, IN FABRICAREA SODEI CALCINATE

Ing. A. BUDA și *ing. VALERIA IONESCU*

In procesul de carbonatare al saramurei amoniacale, se obține bicarbonatul de sodiu, care prin calcinare trece în carbonat.

Bicarbonatul de sodiu are o alcalinitate activă, mult mai redusă decît carbonatul respectiv.

După valorile *p*H-ului el dă în soluție o concentrație în ioni — OH' de 5500 ori mai mică.

Alcalinitatea activă a sodei joacă un rol de bază în folosirea ei în industrie și numai în cazuri rare (exemplu medicină, alimentație) se poate utiliza bicarbonatul cu alcalinitate slabă, în aceste cazuri se utilizează în special bicarbonatul rafinat.

Utilizarea bicarbonatului cu slabă alcalinitate în scopuri industriale, ar duce numai la un consum mărit de căldură, necesar descompunerii lui și la ridicarea cheltuielilor de transport. In același timp uzinele de sodă reclamă bioxidul de carbon obținut aproape în stare pură în procesul de calcinare.

Regenerarea amoniacului conținut în bicarbonatul brut și îndepărtarea umidității mari, sînt posibile în anumite condiții, fără disocierea bicarbonatului de sodiu brut. Acest bicarbonat are totuși o puritate insuficientă (conținut mare de clorură de sodiu, culoarea gri și cristale mari) în comparație cu bicarbonatul rafinat.

Din acest motiv, tot bicarbonatul obținut prin carbonatare este prelucrat în carbonat în cursul procesului de calcinare după reacțiile generale :

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O - 1{,}7 \text{ kcal în soluție apoasă.}$$

sau

$$2NaHCO_3 sol. \rightarrow Na_2CO_3 sol. + CO_2 gaz + H_2O \text{ vap.} - 28{,}7 \text{ kcal.}$$

Reacțiile secundare care apar în procesul de calcinare sînt următoarele :

$$2NH_4Cl + 2NaHCO_3 \rightarrow 2NaCl + 2CO_2 + 2NH_3 + H_2O$$

$$(NH_4)_2CO_3 \rightarrow 2NH_3 + CO_2 + H_2O$$

$$NH_4HCO_3 \rightarrow NH_3 + CO_2 + H_2O$$

$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaHCO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + 2NH_3 + 2H_2O + 2CO_2$$

Disocierea bicarbonatului

Comparînd căldurile de neutralizare :

$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + 20{,}5 \text{ kcal} + H_2O$$

$$Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow 2NaHCO_3 + 1{,}7 \text{ kcal}$$

se observă că CO_2 din molecula de bicarbonat de sodiu, are o legătură mai slabă decît cel din molecula de carbonat de sodiu și pentru acest fapt, bicarbonatul se prezintă ca o combinație mai puțin stabilă.

Solubilitatea redusă a bioxidului de carbon obținut la hidroliza $NaHCO_3$ condiționează

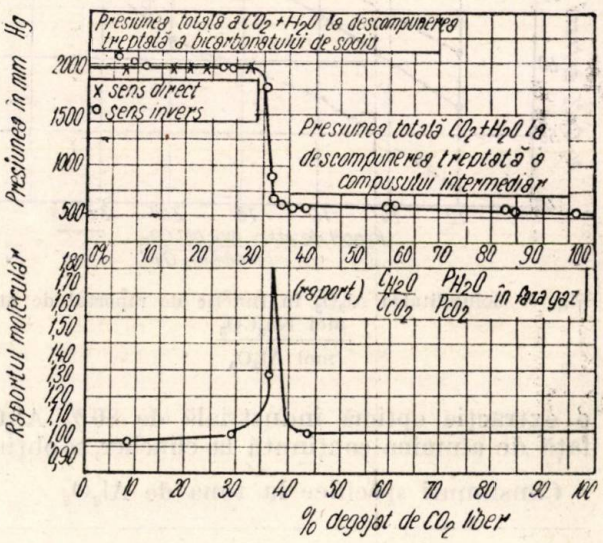


Fig. 1. Modificarea presiunii totale și compoziția fazei gazoase după gradul de descompunere a $NaHCO_3$.

trecerea parțială a bicarbonatului în carbonat la temperatura obișnuită în soluții, sau în prezența umidității.

La o temperatură a soluției de peste 70°C, bicarbonatul se transformă în compusul $2NaHCO_3Na_2CO_3 \cdot H_2O$ cu pierderea bioxidului de carbon, care poate fi obținut sub formă de cristale la o evaporare înceată a soluției de bicarbonat de sodiu.

La o încălzire de durată $NaHCO_3$ se transformă în sare neutră Na_2CO_3.

Faza gazoasă care se află în echilibru cu amestecul solid $NaHCO_3 + Na_2CO_3$, este formată dintr-un amestec stoechiometric de H_2O și CO_2.

In acest sistem sunt trei componenți; Na_2 CO_3, CO_2 și H_2O, între care conform cu sistemul Gibbs la trei faze (solid, Na_2CO_3, $NaHCO_3$ și gaz) trebuie să existe două grade de libertate. Insă deoarece ultimii din componenți sînt echivalenți, există numai un grad de libertate, cu alte cuvinte modificarea unui factor atrage după sine o schimbare definitivă a celorlalți.

Dacă unul din componenți de natură gazoasă este în exces, fiecărei temperaturi trebuie să-i corespundă nu o singură și anumită presiune de descompunere, ci presiuni diferite, pentru fiecare din acestea, faza gazoasă avînd o compoziție bine definită.

Presiunea de echilibru pentru bicarbonatul pur (cînd nu există un surplus de apă și bioxid de carbon) este următoarea

Echilibru de disocierea NaHCO.

Temperatura °C	Presiunea, mm Hg	Temperatura °C	Presiunea mm Hg
30	6,2	100	731,1
50	30,0	110	1252,6
70	120,4	115	1647
90	414,3	.	

In acest caz, presiunea atmosferică se atinge puțin mai sus, de temperatura de 100° și crește rapid ulterior.

$$\frac{(Na_2CO_3)\cdot(CO_2)\cdot(H_2O)}{(NaHCO_3)} = K$$

In cazul unei exces de CO_2 și apă, care întrece produsul presiunilor parțiale, descompunerea nu va avea loc pe baza acestei formule și se vor ivi complicații, ca de pildă atunci cînd presiunea vaporilor, fiind mai mare de 8 mm mercur, în loc de Na_2CO_3 se formează Na_2CO_3. H_2O ecuația reacției devenind :

$$Na_2CO_3.H_2O + CO_2 \rightleftarrows 2\ NaHCO_3.$$

Această reacție corespunde la alte constante de echilibru. In cazul temperaturilor mai ridicate de 100°C, Na_2CO_3. H_2O nu mai poate însă exista, punctul lui de descompunere fiind cel de 85°C.

Gawen și Sand determinînd echilibrul presiunilor CO_2 și H_2O asupra bicarbonatului la 110...115°, au stabilit că disocierea are loc direct pînă la Na_2CO_3 fără formarea compușilor intermediari sau hidraților.

Ei au exprimat dependența presiunilor sumare a CO_2 și H_2O față de temperatură prin ecuația aproximativă :

$$\lg\ p = 11.8185 - \frac{3340}{t}$$

unde p — presiunea totală a $CO_2 + H_2O$ în mm Hg.

Presiunile de echilibru se obțin deci, din ambele părți, iar din partea opusă sînt totdeauna mai mari decît cele calculate (diferența la 110° atinge 100 mm Hg), ceea ce se explică prin încetinirea absorbției CO_2 și H_2O.

In faza gazoasă la 101° s-a observat echivalența conținutului de H_2O și CO_2 și s-a ajuns la concluzia că bicarbonatul se descompune imediat.

Gawen și Sand admit de altfel formarea combinației intermediare Na_2CO_3. $2NaHCO_3$ $\cdot 3\ H_2O$.

N. F. Juschevici și A. V. Avdeeva au studiat detaliat statica și cinetica procesului de disociere a bicarbonatului.

Măsurarea presiunilor totale a CO_2 și H_2O, se făcea printr-o metodă statică — prin încălzirea a 20 g de bicarbonat chimic pur într-un tub de sticlă la o anumită temperatură pînă la stabilirea unei presiuni constante (care se măsoară cu manometru cu mercur). După stabilirea echilibrului se lua rapid o probă de gaz. Presiunile obținute coincideau destul de bine cu cele stabilite de Gawen și Sand (la 120° presiunea este egală cu 1976 mm Hg).

Datele obținute din partea opusă (prin supraîncălzirea bicarbonatului și readucerea lentă la temperatura căutată), deviau de la cele directe deși le corespundeau.

S-a constatat că după degajarea aproximativ a 1/3 de CO_2 din cantitatea care trebuia să se elimine la descompunerea completă a bicarbonatului, presiunea totală a CO_2 și H_2O scădea brusc pînă la 1/4 din cea inițială, rămînînd ulterior constantă pînă la degajarea totală a bioxidului de carbon deasupra carbonatului. Acest lucru indică formarea unei combinații intermediare $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3$.

Compoziția fazei gazoase obținute și descompunerea bicarbonatului de sodiu și a compusului intermediar

Temperatura, °C	Presiunea totală $pCO_2 + pH_2O$ în mm Hg	% de CO_2 degajat	Echilibrul s-a obținut:
100	738	1—33	din partea opusă
100	182	33—99	,, ,, dreaptă
115	1572	1—33	,, ,, opusă
115	420	33—98,5	,, ,, dreaptă
120	1975	1—33	,, ,, opusă
120	642	33—98	,, ,, ,,
120	551	60—97	,, ,, ,,
130	1076	40—45	,, ,, dreaptă
130	956	60—95	,, ,, opusă
140	1756	43—62	,, ,, dreaptă
140	1548	62—97	,, ,, ,,
145	1999	63	,, ,, opusă
145	1900	88	S-a supraîncălzit în prealabil
145	1898	97	Idem

Pentru dovedirea acestui lucru au fost stabilite presiuni care se obțin la descompunerea treptată a bicarbonatului și compusului intermediar, obținîndu-se în toate cazurile scăderi brusce de presiune parțială după degajarea 1/3 din bioxidul de carbon.

Verificarea rezultatelor pe calea reacției inverse (prelucrarea Na_2CO_3 cu amestecul echimolecular CO_2 și H_2O la o presiune, cu ceva mai mare decît aceea a compusului intermediar), a arătat că creșterea în greutate corespunde reacției:

$$3\ Na_2CO_3 + 2\ H_2O + 2\ CO_2 \rightleftarrows 4\ NaHCO_3 \cdot Na_2CO_3.$$

In timp ce în apropiere de această limită la 115° și la presiunea atmosferică, viteza de absorbție a amestecului componenților gazoși $\frac{H_2O}{CO_2} = 0{,}8$ scade foarte mult și chiar peste 40 ore, creșterea ajunge pînă la 92% din cea calculată.

Presiunile de disociere ale procesului obținut corespund datelor obținute la disocierea bicarbonatului; (după degajarea 1/3 de CO_2, valoarea raportului este ceva mai mare, în faza gazoasă raportul $\frac{H_2O}{CO_2}$ a fost egal cu 1,7, iar ulterior raportul molecular CO_2 și H_2O întotdeauna egal cu 1).

Raportul molecular $\frac{H_2O}{CO_2}$ a fost luat egal cu 0,8 deoarece la răcirea substanței în timpul luării probei se forma puțin $NaHCO_3$, cînd $\frac{H_2O}{CO_2}$ era egal cu 1, $NaHCO_3$ se forma în cantitate mare.

La executarea experienței de transformare a sodei în compusul intermediar, într-o singură operație la 115° și $\frac{H_2O}{CO_2} = 1$ autorii au obținut în 12 ore un surplus de greutate, corespunzător la 37% de substanță transformată.

Viteza de transformare este foarte mică. In timp de 8 zile de prelucrare a surplusului de sodă în aceleași condiții se obține un surplus de greutate corespunzător numai la 70% de substanță transformată.

Astfel, reacția are loc în 2 etape;

1) $NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 \cdot 4NaHCO_3 + gaz$

2) $Na_2CO_3 \cdot 4NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + gaz$

Presiunea de disociere a primei etape este aproape de 4 ori mai mare decît în etapa a doua.

Pentru determinarea vitezei relative de disociere a bicarbonatului la diferite temperaturi și compoziții ale fazei gazoase, s-a luat un

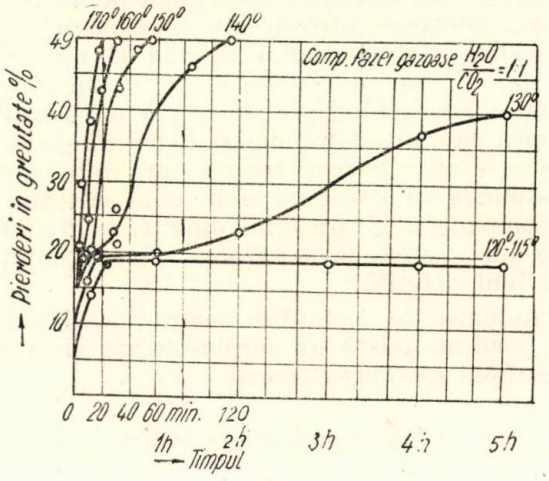


Fig. 2. Viteza relativă de descompunere a bicarbonatului umed.

bicarbonat cu conținutul de 19,15% H_2O (corespunzător celui tehnic).

Viteza de disociere crește repede cu creșterea temperaturii. La 115...120°, descompunerea bicarbonatului aproape că nu are loc, se pierde numai umiditatea; la 130°, viteza de descompunere este mică, începînd cu 140°; ea crește astfel

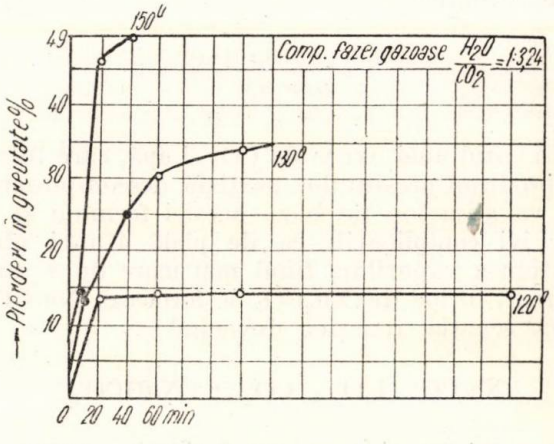


Fig. 3. Viteza relativă de descompunere a bicarbonatului umed.

că la 160° sînt suficiente 25 minute pentru descompunerea totală a bicarbonatului de sodiu pînă la carbonat de sodiu.

Din punct de vedere static este suficient a depăși puțin temperatura de 125°, deoarece compusul intermediar are presiune egală cu 1 at la 125°C.

Experiențele s-au făcut cu 3 faze gazoase;

$$\frac{H_2O}{CO_2} = 1;\ 3{,}24;\ 0{,}309.$$

(ceea ce corespunde cu compoziția probabilă din diferitele puncte ale uscătorului). Contrar așteptărilor nu s-a obținut nici o deosebire substanțială în mersul descompunerii.

I. R. Goldstein contrazice concluziile autorilor H. F. Juschevici și A. V. Avdeeva, că

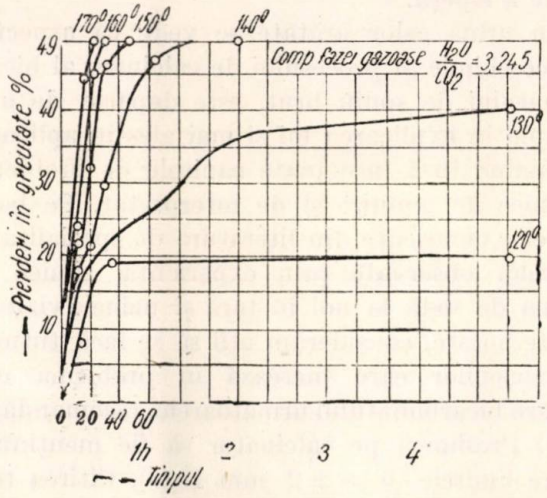


Fig. 4. Viteza relativă de descompunere a bicarbonatului umed.

descompunerea poate să meargă suficient de repede numai la temperaturi de peste 140°.

Dealtfel în condițiile de uzină, această concluzie nu este verosimilă. In practica industrială a unor uzine din U.R.S.S. adeseori temperatura sodei la ieșire din calcinator este numai de 130...135°C.; obținîndu-se un grad de disociere a bicarbonatului de aproximativ 90%.

Toate datele de mai sus se referă la bicarbonatul care se descompune într-un spațiu închis.

Intr-un pahar deschis, bicarbonatul se descompune repede și complet la 110°C.

In fig. 5 și 6 s-a arătat, viteza de disociere a

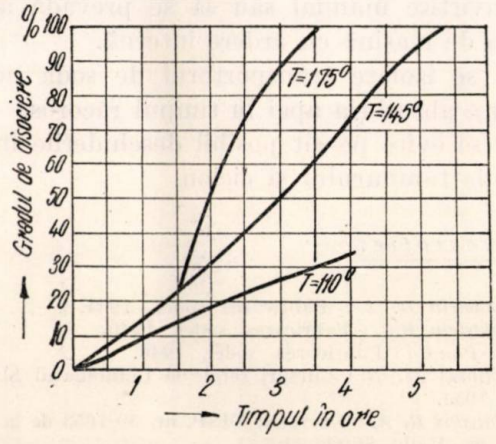


Fig. 5. Viteza de disociere a Na_2CO_3 la diferite temperaturi.

bicarbonatului de sodiu și a evaporării apei conținute, la diferite temperaturi.

Din acestea, se observă că la 10°C disocierea merge foarte încet, atingînd după 4 ore numai 33%; la 145°C în același timp se descompune 70%, iar la 175°, descompunerea se termină complet în 3 1/2 ore.

Evaporarea apei are loc nu înainte, ci paralel cu disocierea bicarbonatului. La 175°, peste 80% din umiditate se evaporă în 1—1 1/2 ore, procentul de disociere în această perioadă este

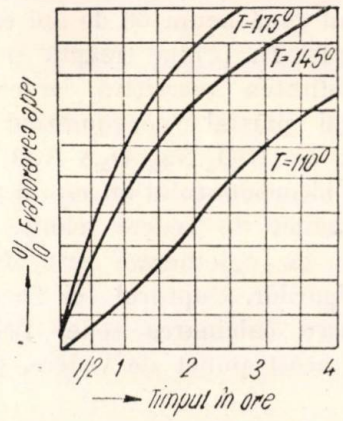


Fig. 6. Viteza de evaporare a apei din bicarbonatul brut la diferite temperaturi.

numai de 20. Din acest moment are loc o descompunere rapidă a bicarbonatului, care atinge într-o oră proporția de 80%. In acest timp se determină eliminarea apei, după care se termină și descompunerea bicarbonatului. La 145°C disocierea bicarbonatului merge aproape pe uniform, durînd 5 1/2 ore.

Viteza de eliminare a apei la această temperatură este numai cu puțin mai mică decît la 175°. Ea are loc în 4 ore și din acel moment are loc accelerarea disocierii. La 110° disocierea bicarbonatului merge încet, ca și evaporarea apei.

Experiențele s-au executat prin măsurarea bioxidului de carbon degajat și cîntărirea surplusului de greutate.

Metode tehnice de descompunere a bicarbonatului.

Din cauza ușurinței de descompunere a bicarbonatului, metodele tehnice de realizare, sînt diferite. Se întrebuințează descompunerea prin trecerea aburului în soluție apoasă de bicarbonat, încălzirea în cuptoare cu una sau două etape, uscarea cu aer cald, etc.

Descompunerea bicarbonatului în soluție se întrebuințează numai atunci cînd această soluție se prelucrează pentru a se obține sodă caustică, sodă cristalizată sau bicarbonat rafinat. Solvay a luat acum 80 de ani, un patent

(DRP 1733) pentru descompunerea bicarbonatului cu abur. După Bel (patent englez 13708, anul 1893), bicarbonatul umed se descompune în soluție cu abur supraîncălzit. După patentul lui Solvay (DRP 23190) utilajul propus tinde să dea o mai perfectă măcinare a bicarbonatului în stare solidă, prin acțiunea vaporilor supraîncălziți. La uzinele Solvay ,Monda, s-a aplicat pînă acum 60 de ani calcinarea în două trepte. In prima treaptă se elimină complet umiditatea coercitivă, iar cea legată chimic numai parțial (corespunzînd formării compusului 2 $NaHCO_3.Na_2CO_3.3\ H_2O$).

Calcinarea bicarbonatului nu este o problemă ușoară din punct de vedere tehnic, datorită tendinței lui de aglomerare prin frăgire și formarea bulgărilor. Cuptorul lui Thelen întrebuințat pentru calcinarea sodei Leblanc, a rezolvat din acest punct de vedere, problema mulțumitor.

Aparate mult mai perfecționate au fost create la Uzinele Solvay. Aglomerarea prin frăgire a fost înlăturată în urma amestecării bicarbonatului umed cu soda gata fabricată. Calcinarea are loc în tamburi de oțel rotativ, dotați cu un lanț greu pentru fărămițarea bulgărilor și încălzite din exterior cu gaze de ardere.

Calcinatoare Solvay

După felul de montaj și construcție, calcinatoarele Solvay se pot împărți în trei grupe :

1. Calcinator de diametrul mic (1500 mm) transmisia rotației se făcea în mijlocul uscătorului. Acest tip datează de la 1880, productivitatea lui fiind de 40—45 t/zi.

2. Calcinator cu diametrul 2200 mm, instalat în 1908 cu o productivitate de 60—65 t /zi. Transmisia se face la capătul calcinatorului.

3. Calcinator de construcție 1926—1928 de același tip ca și precedentul, dar cu o construcție mai complicată a dispozitivului de alimentare și descărcare. Productivitatea acestuia este de 75—80 t/zi.

Unele din aceste calcinatoare rotative funcționează cu retur de sodă și altele fără. La cele fără sodă de retur, temperatura de ieșire a sodei din calcinator este mai ridicată, 160...180°C. Pentru aceste cuptoare s-au preconizat projectoare eliptice pentru aruncarea bicarbonatului în interiorul cilindrului cu viteze variabile. In U.R.S.S. s-a ajuns la distanțe mari de aruncare, prin mărirea vitezei de rotație a lopeții.

In urma celor arătate, se vede că aspectul fizico-chimic al procesului de calcinare al bicarbonatului de sodiu brut, este departe de a fi simplu în explicarea lui și mai ales în aplicare, rămînînd încă însemnate capitole de probleme tehnice de lămurit și de interpretat. Pe baza datelor cunoscute din literatura de specialitate, a celor observate prin experiența zilnică în uzina de sodă la noi în țară și uzinele vizitate peste hotare, considerăm util să se facă tuturor tehnicienilor care lucrează în problema calcinării bicarbonatului următoarele recomandări :

a) Presiunea pe calcinator să fie menținută între limitele (0 — ± 2 mm H_2O). Citirea trebuie să se facă la ieșirea din cutia de captare a gazelor.

b) Temperatura în focar menținută în limitele 850° ... 950°C.

c) Extracția să fie aproape în același ritm cu alimentarea. Pentru aceasta, este necesar să se adapteze un dispozitiv de reglare a vitezei de extracție (2—3 trepte).

d) Pentru protejarea cilindrului să se construiască o boltă de cărămidă refractară în regiunea focarului pe lungimea de 4 m.

e) Să se urmărească menținerea procentului de CO_2 în gazele de vatră, la valoarea de 10—12.

Pentru protejarea tamburului în cazul de defecțiuni electrice să se monteze un dispozitiv de învîrtire manual sau să se prevadă antrenarea de mașină cu ardere internă.

Să se izoleze transportorul de sodă pentru a evita absorbția apei în timpul răcoros.

Să se evite pe cît posibil deschiderile inutile la ușile tamburului și ciclon.

Bibliografie:

[1] *Goldstein R. I.* : Fabricarea sodei, 1934.
[2] *Goldstein R.I.* : Fabricarea sodei, 1940.
[3] *Te-Pan-Go* : Fabricarea sodei, 1946.
[4] *Zelinski M. B.* : Cursuri serale la Combinatul Slavsod, 1954.
[5] *Tunskii R. A.* : Lucrarea VISP, nr. 50/1953 de la secția nr. 1 din Slaviansk.

J.289/57
LEFORDITVA

SINTEZA NITRILULUI ACRILIC DIN ACETILENĂ ŞI ACID CIANHIDRIC

Ing. I. MINŢER şi *Ing. FLORICA GHERGHEL*
de la Institutul de Cercetări Chimice

In cadrul Institutului de Cercetări Chimice cercetările făcute în ultimii ani pentru punerea la punct a unui procedeu convenabil de fabricare a nitrilului acrilic au urmat două căi şi anume : atît calea modernă de sinteză directă din acetilenă şi acid cianhidric, cît şi calea de obţinere, devenită clasică, din etilencianhidrină, pe bază de etilenă.

In articolul de faţă vor fi înfăţişate unele aspecte ale lucrărilor de cercetare de laborator, pe baza cărora, pornind de la literatura care ne-a stat la dispoziţie, a fost posibil să elaborăm un proces tehnologic pentru fabricarea nitrilului acrilic din acetilenă şi acid cianhidric în fază lichidă. Lucrările au permis obţinerea unor date şi concluzii precise asupra proiectării unei instalaţii pilot şi chiar semi-industriale care va intra în curînd în funcţiune.

Scopul principal al fabricaţiei nitrilului acrilic va fi utilizarea lui ca monomer, în primul rînd pentru fabricarea fibrei sintetice poliacrilonitrilice (orlon, wohlkrillon, panfaser, şerstkrilon, acrilon, etc), a cărei obţinere se studiază, de asemenea, în cadrul aceluiaşi colectiv de cercetări din ICECHIM.

Instalaţia de laborator, în forma ei finală, pe care s-au făcut încercările concludente, a dus la rezultate foarte bune în ceea ce priveşte atît randamentele, cît şi tehnica de lucru şi puritatea produsului. Cu această instalaţie de tip continuu am putut prepara în laborator 15 kg acrilonitril pe lună, cu un randament mediu de 93% faţă de acidul cianhidric şi 70—75% faţă de acetilenă.

1. Principiul procedeului

Obţinerea directă a acrilonitrilului din acetilenă şi acid cianhidric a reprezentat multă vreme, pînă la realizare, o atracţie pentru chimişti, prin simplitatea sa

$$HC \equiv CH + HCN \rightarrow CH_2 = CH - CN$$

Aceasta cu atît mai mult cu cît reacţia este termodinamic posibilă şi trebuie să decurgă exoterm.

După realizarea sintezei s-a preconizat chiar funcţionarea autotermică a reacţiei odată pornite, pe baza propriei călduri de reacţie.

Nu se găseşte menţionată în literatură căldura de reacţie respectivă (există calculate energia liberă şi constanta de echilibru ale reacţiei). Reacţia trebuie considerată însă numai slab exotermă.

Acetilena (eventual diluată cu inert, ca azot, etc) şi acidul cianhidric (fie gazos, fie lichid) se trec printr-o coloană conţinînd o soluţie catalizatoare de tip Newland a cărei componentă activă este clorura cuproasă (cu adaosuri de NH_4Cl sau KCl şi NaCl).

Se lucrează deobicei cu un exces de acetilenă, la o temperatură de 70...90° şi la o presiune corespunzătoare presiunii hidrostatice a coloanei lichide de catalizator. Gazele de reacţie sînt prelucrate apoi în vederea captării produsului, într-un mod oarecare : spălare cu solvenţi sau condensare printr-o răcire eficace. Gazele nereacţionate sînt reciclate, eventual după o prealabilă purificare. Produsul brut este purificat prin distilare şi eventual prin rafinare chimică.

Schema aceasta corespunde aspectului industrial al problemei. Variantele de laborator ale realizării reacţiei n-au prezentat pentru noi decît o importanţă secundară şi orientativă.

2. Instalaţia de laborator

Studiul unei instalaţii eficace, adecvată încercărilor de laborator, a constituit primul obiectiv al cercetării. Date fiind pericolele (toxicitate, explozie), precum şi complexitatea operaţiunilor, punerea la punct a instalaţiei a necesitat o lungă serie de încercări, pînă s-a ajuns la formula finală satisfăcătoare şi s-a dobîndit tehnica stăpînirii sincrone a operaţiunilor şi instalaţiei.

In fig. 1 este reprezentată schema instalaţiei în *forma ei finală.*

3. Mersul operaţiilor

a) **Catalizatorul.** In încercările făcute s-au utilizat două tipuri de soluţii catalitice.

Tipul I avînd drept componentă auxiliară NH_4Cl :

CuCl	1300 g		39,4 %
NH_4Cl	700 g		22,6 %
Apă	1120 g		34,6 %
Cu (şpan)	95 g		2,0 %
HCl conc.	50 g	(40 cm³)	1,5 %
	3265 g		

Tipul II avînd drept componente auxiliare NaCl şi KCl cu adaos de KCN :

CuCl	900 g		40 %
KCl	357 g		15,9 %
NaCl	175 g		7,8 %
KCN	78 g		3,5 %
Apă	713 g		31,4 %
HCl conc.	22 g	(20 cm³)	1,0 %
	2245 g		

b) **Prepararea acidului cianhidric.** In general, pentru o şarjă de acid cianhidric s-au folosit

— 1500 cm³ soluţie NaCN (340—350 g NaCN/litru)
— 750 cm³ „ H_2SO_4 70%
— 10 g $FeSO_4$ disolvat la cald în 20 cm³ apă.

Prepararea acidului cianhidric se face în balonul *7* prin picurarea soluţiei de NaCN în acidul sulfuric (în care s-a adăogat în prealabil soluţia de $FeSO_4$), la 70...80°, reglîndu-se viteza degajării şi condensării acidului cianhidric după viteza picurării. Vaporii de HCN uscaţi prin trecere prin H_2SO_4 şi $CaCl_2$ se condensează în fiola *14* răcită cu solă la — 5° (randament — practic cantitativ; cca 400 g HCN de puritate 99% pe şarjă).

c) **Alimentarea cu acetilenă.** Cantitatea de acetilenă folosită în reacţie fiind mult superioară celei necesare pentru antrenarea acidului cianhidric la o temperatură de 4...6° se introduce în reacţie, pe lîngă acetilena de antrenare o cantitate suplimentară de acetilenă adiţională (Bomba *22*).

Antrenarea acidului cianhidric se face prin barbotarea acetilenei fin dispersate în HCN lichid, la 4...6°. Antrenarea se reglează în funcţie de temperatură şi debitul de acetilenă.

Acetilena de antrenare se purifică prin barbotare printr-o soluţie de $Na_2Cr_2O_7$ şi H_2SO_4 şi apoi prin H_2SO_4 conc. şi se trece printr-un vas cu inele Raschig — separator de picături,

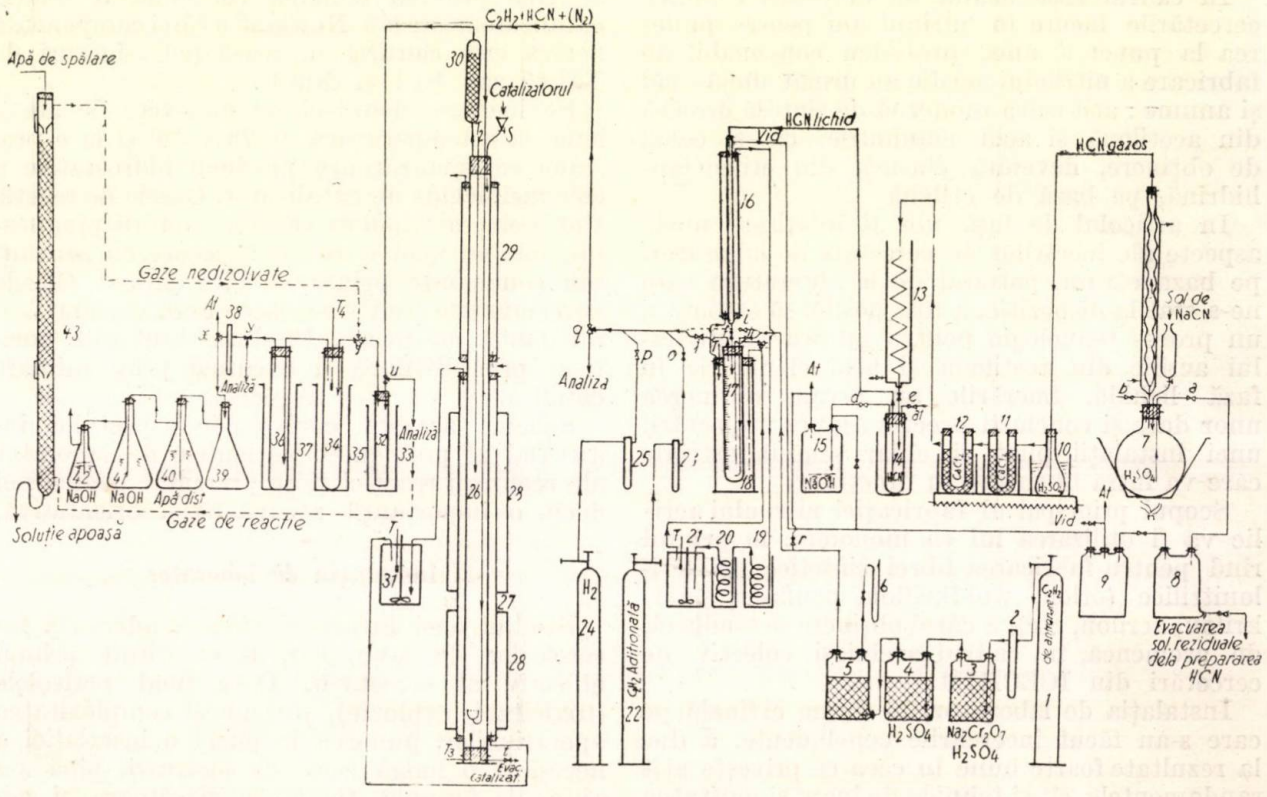


Fig. 1. Schema instalaţiei în forma ei finală:

1 — bombă de acetilenă (acetilena pentru antrenare); *2* — fluometru de acetilenă; *3* — vas spălător pentru acetilenă cu amestec oxidant (sol. de $Na_2Cr_2O_7$ şi H_2SO_4) şi inele Raschig; *4* — vas spălător pentru acetilenă cu H_2SO_4 conc. şi inele Raschig; *5* — vas spălător de picături pentru acetilenă cu inele Raschig; *6* — manometru cu mercur; *7* — balon pentru prepararea acidului cianhidric — 4 — litri — cu refrigerent ascendent, pîlnie de picurare pentru soluţia de NaCN ţeavă de sifonare a soluţiei reziduale de Na_2SO_4 şi ţeavă de pompare; *8* — vas Woolf pentru evacuarea soluţiei reziduale, de la prepararea HCN; *9* — vas Wool tampon, de vid, în legătură cu trompa de vid; *10* — vas cu H_2SO_4 pentru uscarea acidului cianhidric; *11, 12* — tuburi în U cu $CaCl_2$ pentru uscarea acidulu cianhidric; *13* — refrigerent cu ghiaţă pentru condensarea acidului cianhidric; *14* — fiolă de prindere a acidului cianhidric lichid răcită cu ghiaţă şi sare; *15* — vas intermediar cu soluţie de NaOH care asigură comunicarea instalatiei cu atmosfera; *16* — biuretă pentru acidul cianhidric lichid, cu manta de răcire; *17* — fiolă de antrenare a acidului cianhidric; *18* — manta de răcire pentru fiola de antrenare; *19, 20* — serpentine de răcire cu amestec ghiaţă-sare pentru soluţia de refrigeraţie pentru răcirea acidului cianhidric lichid; *21* — termostat pentru soluţia de refrigeraţie; *22* — bombă de acetilenă (acetilena adiţională); *23* — fluometru de acetilenă; *24* — bombă de hidrogen; *25* — fluometru de hidrogen; *26* — coloană de reacţie; H — 2 000 mm, D — 43 mm; H_{util} — 1100 — 1200 mm; *27* — manta de încălzire pentru coloana de reacţie; *28* — strat izolator de vată de asbest; *31* — termostat pentru apa de încălzire a coloanei; *29* — manta de răcire pentru coloana de reacţie; *30* — separator de picături cu inele Raschig; *32, 34, 36* — fiole de condensare a produsului de reacţie; *33, 35, 37* — vase Dewar (răcire cu zăpadă carbonică + acetonă); *38* — fluometru pentru gazele de ieşire; *39* — vas intermediar de siguranţă; *40* — vas cu apă distilată; *42, 41* — vase cu soluţie de NaOH; *43* — coloană de absorbţie în apă.

care comunică cu manometrul *6*, existînd astfel posibilitatea înregistrării presiunii din întreaga instalaţie.

Acetilena adiţională trece din bomba *22* prin fluometru direct în conducta prin care vine amestecul de acetilenă şi vapori de HCN din vasul de antrenare.

d) **Alimentarea cu gazul inert diluant.** Gazul inert se introduce în conducta principală, din bomba *24*, prin fluometrul *25*.

e) **Reacţia.** Robinetul cu 3 căi — *q* — dă posibilitatea trecerii amestecului gazos total fie în conducta principală, prin coloana de reacţie, fie într-o conductă secundară pentru analiză (dozarea acidului cianhidric). Conducta

de HCN intră în coloană pe la partea ei superioară luînd toată lungimea, temperatura soluției de cataliză, evitîndu-se astfel cristalizarea catalizatorului în conductă și blocarea acesteia la oprirea barbotării gazelor, ceea ce poate provoca o creștere anormală a presiunii în instalație. Regimul de temperatură este asigurat prin încălzirea coloanei cu apă de 88...90° care circulă prin mantaua *27* și termostatul *29*.

f) **Captarea produsului.** Inainte de a intra în sistemul de captare, gazele pot fi deviate cu ajutorul robinetului cu 3 căi — *i* — într-o conductă laterală pentru a fi analizate (dozare de HCN sau acetilenă).

Captarea produsului prin condensare se realizează prin trecerea gazelor în fiolele *32*, *34*, *36* cuplate în serie și răcite cu amestec refrigerent de zăpadă carbonică — acetonă. Gazele necondensate pot fi îndreptate prin robinetul cu 3 căi — *v* — fie spre conducta pentru analiză (dozarea de HCN necondensat), fie spre fluometrul *38* care indică trecerea gazelor prin fiolele de condensare, deci implicit gradul de blocare a conductelor din fiole.

Captarea produsului prin spălare (absorbție) cu apă se face în coloana de absorbție *43*, în care gazele intră pe la partea inferioară și circulă în contracurent cu apa de spălare introdusă sub formă de ploaie la partea superioară a coloanei.

Gazele finale necondensabile pot fi, prin robinetul cu trei căi *x*, fie evacuate în atmosferă, fie trecute prin vasul de siguranță *39* și vasele de absorbție *40* (cu apă) și *41*, *42* (cu NaOH 10%), pentru absorbția acetilenei și a acidului cianhidric necondensate.

g) **Produsul brut; degazarea.** Produsul brut colectat în fiolele *32*, *34*, *36* și adunat prin transvazare în fiola *34* conține o cantitate apreciabilă de volatile primare; acetilenă și monovinilacetilenă. El trebuie să fie supus degazării care se realizează prin încălzirea foarte lentă a fiolei pînă la temperatura ambiantă. Condensatul volatil are circa 75—85% monovinilacetilenă, care trebuie să conțină și ceva acetilenă dizolvată, restul fiind HCN, acetaldehidă și cantități mici din celelalte produse de reacție. Procentul de volatile primare din produsul brut nedegazat este de 13—16%.

5. Prezentarea rezultatelor

Cele mai concludente încercări de laborator au fost rezumate și consemnate prin datele din tabela 1. Considerații în legătură cu studiul parametrilor procesului și datelor obținute în lucrarea noastră, importante pentru cunoașterea procesului și realizarea lui tehnică, sînt expuse în cele ce urmează.

6. Acetilena: alimentare, purificare

In legătură cu acetilena s-a pus problema necesității purificării ei și a efectelor acesteia. In laborator s-a lucrat cu acetilenă, din bombe, mai pură decît cea generată din carbid sau din piroliză, cu care se va lucra industrial. De aceea rezultatele de laborator în această chestiune nu sînt perfect concludente. Spălarea cu apă de clor, încercată inițial nedînd rezultate bune (formarea de „flăcări reci" în lichid), a fost înlocuită prin spălarea cu o soluție de $Na_2Cr_2O_7$ în H_2SO_4, urmată de o spălare cu H_2SO_4 conc. Cu titlul experimental comparativ s-a lucrat apoi un timp fără purificare, ne observîndu-se vreo diferență sensibilă în compoziția produsului. De altfel repercursiunile purificării pot fi observate numai pe intervale mult mai largi de funcționare și concluzii finale în această problemă se pot trage numai în pilot.

7. Acidul cianhidric: controlul conținutului în catalizator

In legătură cu acidul cianhidric se pun două probleme: stabilizarea și modul de alimentare și încărcarea catalizatorului cu HCN.

Stabilizarea s-a făcut în laborator cu H_2SO_4 sau acid oxalic 1% adăogate în fiola de preparare. In lipsa stabilizatorilor s-a observat formarea de fulgi de polimer în acidul cianhidric lichid.

Modul de alimentare de care ne-am servit în laborator a fost antrenarea la o temperatură constantă cu acetilenă, astfel încît ambii reactanți erau introduși în reactor sub formă de amestec gazos.

Există o sumă de considerații care pledează pentru unele avantaje care s-ar obține prin alimentarea cu HCN lichid, separat de acetilenă. Acestea sînt în primul rînd în legătură cu o metodă eficace de control al conținutului de HCN în catalizator, prin determinarea conținutului de HCN în gazele de reacție, mărimi în relație directă. Acest control este foarte important pentru refularea formării de monovinilacetilenă și asigurarea unui randament ridicat și va fi discutat mai jos.

Incărcarea catalizatorului cu HCN este unul din factorii esențiali ai procesului.

Pentru a înțelege rolul modului de alimentare și influența încărcării catalizatorului cu HCN asupra rezultatelor și dirijării procesului, trebuie să se cunoască fenomenele care au loc în catalizator în legătură cu alimentarea și încărcarea cu HCN a acestuia.

Cînd se picură o soluție de HCN în catalizator, se formează instantaneu un precipitat alb floculat de cianură cuproasă prin reacția între HCN și CuCl, care se disolvă însă imediat în catalizator, formînd un complex de adiție solubil între CuCN, CuCl, HCl și apă, aparent un complex solubil format direct din

Tabela 1

Prepararea nitrilului acrilic — cele mai concludente încercări de laborator

Nr. crt.	4 Nr. lucrării	Gazele reactive: 3 Debitele: 5 Acidul cianhidric l/h	Gazele reactive: 3 Debitele: 5 Acidul cianhidric g/h	Gazele reactive: 3 Debitele: Acetilena l/h	Gazele reactive: Raport molar C_2H_2 : HCN	Gazul inert: Debit l/h	Gazul inert: Raport inert : C_2H_2 : l/l	Debit total de gaze l/h	Catalizator: 6 Compoziția	Catalizator: 7 Volumul l	8 Temperatura de regim °C	9 Presiunea de regim mm Hg	1 Viteze spațiale: Acetilena l/l	1 Viteze spațiale: Acidul cianhidric cat/h	1 Viteze spațiale: Acidul cianhidric g/l.cat. h	1 Viteze spațiale: Gaze totale l/1.cat.h	10 Timp de contact s	11 HCN în gazele finale % – vol	2 Produsul brut: 12 Volatile %	2 Produsul brut: Acetaldehidă %	2 Produsul brut: Acid cianhidric %	2 Produsul brut: Acrilonitril %	13 Producție specifică g/l.cat.h.	Conversia HCN %	14 Randament față de HCN %
1	237 I	54	65	66	1,2 :1	—	—	120	Tip I	1,80	90	215	36	30	36	66	55	8,3	21	12,3	14,4	48,6	10	93	14
2	261 I	8,9	10,6	16,5	1,9 :1	—	—	25,4	„	1,72	88	325	9,6	5,2	6,2	14,8	243	7	19	12	13	55	3,9	92	34
3	261 II	8	9,5	17,5	2,2 :1	—	—	25,5	„	1,72	„	„	10,2	4,6	5,6	14,8	243	6,3	19	12	13	55	3,9	92	34
4	256	8,1	9,8	33	4 :1	—	—	41	„	„	„	340	19,2	4,7	5,7	24	150	2,4	16,7	9,2	2,5	64,5	10,2	92,2	91
5	267 I	8,3	10	38	5 :1	—	—	46	„	„	„	155	23,8	4,8	5,8	30	120	0,08	14,3	14,3	0,06	63	9,3	96,3	92,7
6	234 I	10,8	12,8	54	5 :1	—	—	65	„	1,85	„	„	29	5,8	6,9	35	103	0,1	15	12,9	0,08	60	10,6	99,7	97
7	234 II	10,8	12,8	75	6,5 :1	—	—	86	„	„	„	„	40,5	5,8	6,9	46,5	85	0,08	13,7	13,4	0,13	61	14,6	98,1	98,5
8	237 II	8,7	10,5	57	7 :1	—	—	66	„	1,80	90	215	32	4,8	5,8	37	97	0,06	13	14,5	0,12	62	6,5	98,7	69
9	253	8,9	10,6	67	7,5 :1	—	—	78	„	„	88	265	37	5	6	43	84	0,03	13,3	11,9	0,62	75,5	9,2	98,4	96
10	251	9,0	10,8	67	7,5 :1	—	—	78	„	„	„	245	37	5	6	43	84	0,02	6	14,5	0,40	72	14,3	99,9	99,9
11	271	7,9	9,5	68	8,5 :1	—	—	76	„	1,75	„	300	40	4,6	5,6	45	80	0,02	16	28,8	0,05	36,2	11,3	99,7	99,9
12	275	7,6	9,1	69	9 :1	—	—	77	„	1,70	„	285	41	4,5	5,4	45	80	0,03	14	27,6	0,35	48	11,7	99	99,8
13	267 II	7,2	8,7	84	9,5 :1	—	—	91	„	1,72	„	155	49	4,2	5	53	69	0,72	10	28,7	10,5	44	12,7	94,5	99,9
14	263	8,8	10,6	96	11 :1	—	—	105	„	„	„	173	56	5,2	6,2	61	59	1	13,2	23,9	6,9	59	17,1	92,7	99,9
15	281	8,2	9,8	54	6,6 :1	35	1 :1,5	97	„	1,70	„	270	32	4,9	5,8	58	62	0,3	9	18,8	9,1	60	12,6	97,2	99,9
16	277	8,2	9,8	70	8,5 :1	250	3,5 :1	328	„	„	„	295	41	4,8	5,8	193	19	0,02	10,5	25,3	2,2	54	14,4	98,1	99,7
17	289	7,2	8,6	67	9,5 :1	—	—	75	Tip II	1,25	„	270	54	5,7	6,8	60	60	0,36	21	8,2	0,98	52	12,8	96,3	95

HCN, CuCl şi H_2O, căruia i s-a atribuit compoziţia $HCN \cdot 2CuCl.2H_2O$, adică rezultatul reacţiei :

$$CuCN + HCl + CuCl + 2H_2O = HCN + 2CuCl + 2H_2O$$

Este de observat că precipitatul de CuCN nu mai intră în soluţie cînd catalizatorul este încărcat cu o cantitate apreciabilă de HCN (saturat), adică toată CuCl este legată complex de HCN introdus deja. Formarea şi depunerea precipitatului alb de CuCN mai poate fi observată şi la răcirea unui catalizator care a fost încărcat din abundenţă cu HCN. Se trage concluzia că încărcarea catalizatorului cu HCN (legat sub formă complexă) creşte cu temperatura.

Simultan cu formarea precipitatului de CuCN se mai poate observa, la adăogarea HCN în catalizator o degajare de gaz, respectiv de acetilenă, care se găsea absorbită în catalizator, poate la saturaţie, probabil tot sub formă de complex de adiţie cu CuCl. Momentul desfacerii legăturii dintre acetilenă şi CuCl pare a fi un moment critic pentru reacţie, prin interacţiunea acestei acetilene reactive cu HCN pentru formarea acrilonitrilului prin adiţie. Se mai înţelege de aici că tendinţa catalizatorului de a forma un complex de adiţie cu HCN este mai mare decît cea de a lega acetilena şi că deci un catalizator prea încărcat cu HCN este mai puţin productiv, pentru că HCN blochează CuCl şi concentraţia acesteia scade în catalizator, nemai putîndu-se absorbi acetilenă, catalizatorul dezactivîndu-se astfel şi producţia de acrilonitril scăzînd. Potrivit ecuaţiei de echilibru de formare primară a CuCN :

$$m\ CuCl + n\ HCN \rightleftharpoons n\ CuCN + n\ HCl + (m\text{-}n)\ CuCl$$

trebuie să se admită că, odată cu formarea de CuCN se eliberează HCl. Această eliberare poate fi observată prin faptul că soluţia catalizatoare devine cu atît mai acidă cu cît încărcarea cu HCN este mai mare. Acest fenomen este ilustrat de curba alăturată (fig. 2) alcătuită prin determinarea *p*H-urilor respective în prezenţa unui electrod de sticlă faţă de un electrod de calomel. Curba *B* reprezintă fenomenul net într-o soluţie potrivit diluată de catalizator, iar curba *A* reprezintă fenomenul într-o soluţie concentrată, de tipul catalizatorului obişnuit, pentru care apare un punct de inflexiune cu recul la un moment dat, *p*H-ul rămînînd totuşi scăzut faţă de momentul iniţial. In soluţie concentrată fenomenul se complică prin tamponare cu complecşi de adiţie sau produşi de reacţie. Este de observat că soluţia catalizatoare proaspătă de la care s-a pornit are reacţie aproape neutră înaintea adăugării HCN (*p*H = 6,3) şi că aciditatea la saturare cu HCN este foarte puternică (*p*H = 2,5—2,8). Trebuie admis că HCl eliberat prin formarea de CuCN are la rîndul său un efect acidolitic printr-o reacţie de echilibru, sau un efect hidrolitic asupra compuşilor (complecşi) cu CuCN, ducînd la regenerarea de HCN. Acesta este un alt moment critic pentru reacţia de formare a acrilonitrilului prin adiţia de HCN eliberat astfel la acetilena reactivă care se desface din

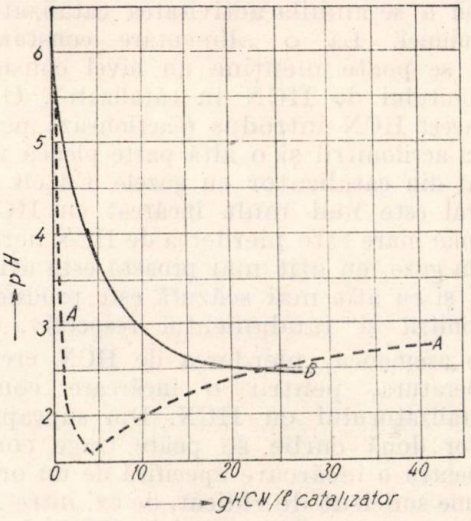


Fig. 2. Variaţia *p*H-ului cu conţinutul de HCN în catalizator

complexul cu CuCl. In acelaşi timp, trebuie admis că HCN eliberat în acest moment este cel antrenat în mod obişnuit de gazele de reacţie chiar cînd catalizatorul nu este saturat cu HCN

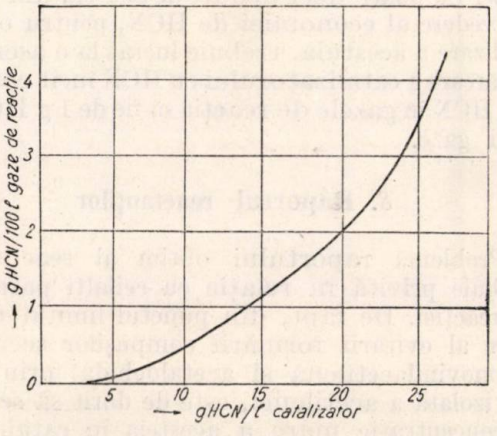


Fig. 3. Variaţia de HCN în gazele de reacţie cu conţinutul de HCN în catalizator

peste limita de absorbţie (de legare în complexi cu CuCl) şi deci cînd nu poate exista HCN liber. Este constatat că proporţia de HCN liber antrenat în gaze depinde de temperatură şi de conţinutul în cianură complexă de cupru din catalizator (gradul de saturare a catalizatorului cu HCN).

Curbele din fig. 2 și fig. 3 prezintă variația concentrației de HCN în gazele de antrenare, la diferite încărcări ale catalizatorului cu HCN și la diferite temperaturi. Se observă că, la temperatură constantă (80°), odată cu creșterea încărcării catalizatorului cu HCN, crește repede și conținutul HCN în gaze.

Prima concluzie este că la adăogarea prea abundentă de HCN peste un anumit prag este posibil a se anihila activitatea catalizatorului, a-l nimici. La o alimentare constantă cu HCN se poate menține un nivel constant al conținutului de HCN în catalizator. O parte din acest HCN introdus reacționează pentru a forma acrilonitril și o altă parte pleacă nereacționat din catalizator cu gazele. Cu cît catalizatorul este mai mult încărcat cu HCN, cu atît mai mare este pierderea de HCN nereacționat în gaze, cu atît mai proastă este utilizarea HCN și cu atît mai scăzută este producția de acrilonitril și randamentul respectiv.

De asemenea, pierderea de HCN crește cu temperatura, pentru o încărcare constantă a catalizatorului cu HCN. Din suprapunerea acestor două curbe se poate trage concluzia că, pentru o încărcare specifică de un ordin de mărime suficient de ridicat, de ex. între 13—16 g/litru cat. oră, conținutul în HCN al gazelor este: la 80° de 1,05 g/100 litri gaze; la 85°: 1,357 g; la 90°: 1,850 g; la 95°: 3,12 g. Cu o astfel de încărcare se poate lucra economic numai la cca 80°. Temperaturi mai mari sînt tolerate doar la încărcări reduse la cca. 1/2 față de cea de mai sus (6,5—8 g/litru cat. oră), cu o pierdere de numai 1 g HCN/100 litri gaze. Se poate deci deduce de aici că, din punct de vedere al economiei de HCN, pentru o bună utilizare a acestuia, trebuie lucrat la o asemenea încărcare a catalizatorului cu HCN încît conținutul HCN în gazele de reacție să fie de 1 g HCN/10 litri gaze.

8. Raportul reactanților

Problema raportului optim al reactanților trebuie privită în relație cu ceilalți parametri ai reacției. De fapt, din punctul limitat de vedere al evitării formării compușilor secundari (monovinilacetilena și acetaldehida) prin reacția izolată a acetilenei, este de dorit să se evite o concentrație mare a acesteia în catalizator, deci să se lucreze cu rapoarte molare C_2H_2/HCN de cca 1 : 1. Pe de altă parte, din același punct de vedere, timpul de contact al acetilenei cu catalizatorul trebuie să fie cît mai limitat. Se impune deci o antrenare rapidă a gazelor din catalizator, deci o viteză spațială suficient de mare. Cum însă, la viteze spațiale mari, pentru raporturi mici C_2H_2/HCN, se reduce și timpul de contact al acestora în catalizator, urmează că raportul C_2H_2/HCN trebuie mărit în așa fel încît, pentru o viteză spațială potrivită, timpul de contact al acetilenei cu catalizatorul să fie suficient de redus în raport cu viteza reacțiilor de formare a monovinilacetilenei și acetaldehidei, iar timpul de contact al acetilenei cu HCN în catalizator să fie suficient de lung pentru a permite transformarea practic totală a HCN.

In lucrarea noastră, pentru un regim de presiune de cca 160—400 mm s-a găsit că, pentru viteze spațiale ale gazelor totale de 24—43 litri/litru cat. oră și pentru timpi de contact între 84—150 sec., raporturile C_2H_2/HCN între 4/1...7,5/1 dau cele mai bune rezultate în ceea ce privește conținutul moderat în acetaldehidă (9,0—16,0%) al produsului brut, puritatea produsului final (pînă la 99,6%), conversia HCN (practic cantitativă, conținutul de HCN în produsul brut fiind de 0,4—0,7%) și randamentul ridicat (cca. 93%). Raporturi C_2H_2/HCN reduse, ca 1,2/1; 1,9/1; 2,2/1 duc net la o scădere considerabilă a conversiei acidului cianhidric (conținutul HCN în produsul brut crește la 16%) și la o creștere a procentului de acetaldehidă. Raporturile C_2H_2/HCN de peste 10/1, ca 11—12/1, au același efect foarte net observat, ducînd la reducerea transformării acidului cianhidric (HCN în produsul brut: 8—12%).

9. Mediul inert

Din încercările făcute în prezența unui inert (N_2, H_2, CH_4), se poate conclude că unul din scopurile folosirii inertului și anume, refularea coprodușilor primari (acetaldehidă și monovinilacetilenă), prin posibilitatea de a scurta timpul de contact mărind viteza spațială, pentru aceleași raporturi C_2H_2/HCN, a fost atins. Astfel pentru raportul C_2H_2/HCN de aceiași ordin de mărime (8,5—9/1) la un timp de contact de 4 ori mai scurt (de la 80 la 18,7 sec) conținutul produsului brut în acetaldehidă scade cu 16%. După cum se vede, gradul de refulare nu este considerabil; pentru conținuturile normale în acetaldehidă, obținute de noi, de 11—16% din produsul brut, utilizarea inertului ar aduce o scădere la cca 9—13,5%, adică o îmbunătățire a conversiei acetilenei și deci a randamentului față de acetilenă cu 2—2,5%.

Din celălalt punct de vedere și anume securitatea față de posibilitățile de explozie a acetilenei la presiuni ridicate desigur că folosirea inertului ca diluant rămîne, de asemenea, avantajoasă. Dacă însă introducerea inertului ar fi legată de dificultăți, folosirea unei presiuni moderate (0,5—1 at) poate anihila pericolul de explozie și deci, pentru rest, singurul efect ar fi o reducere a coeficientului de utilizare a acetilenei cu 2—2,5%, cu o pierdere corespunzătoare a acesteia în produși secundari (nerecuperabili).

10. Presiunea de regim

Presiunea sub care catalizatorul este saturat cu acetilenă, presiunea hidrostatică a coloanei de catalizator, este un factor esențial care determină productivitatea procesului. Producția specifică a catalizatorului este direct proporțională cu presiunea de lucru. Aceasta decurge nemijlocit din legea lui Henry asupra proporționalității cu presiunea absorbției unui gaz într-un lichid, deci cu concentrația gazului în lichid. Producția specifică fiind proporțională cu concentrația acetilenei, este proporțională cu presiunea de saturație a catalizatorului cu acetilenă. Influența presiunii asupra concentrației acetilenei trebuie pusă în legătură și cu concentrația acetilenei în gazele inițiale, în ceea ce privește raportarea la productivitate.

Presiunea sub care s-a lucrat în laborator a fost de 160—400 mm Hg.

11. Temperatura procesului

Temperatura optimă a reacției este o mărime definită de interferența unui complex de factori :

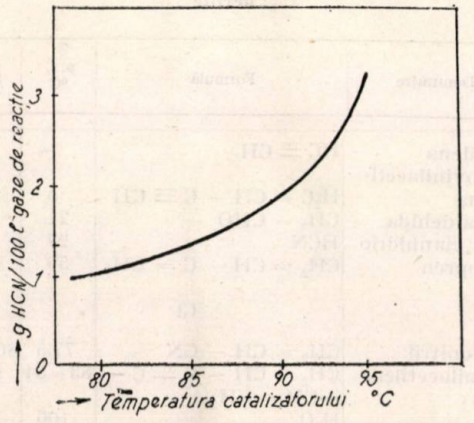


Fig. 4

— cristalizarea catalizatorului cere o temperatură suficient de ridicată ;

— vaporizarea apei (pierderea prin antrenare și diluarea gazelor reactante) cere o temperatură suficient de scăzută ;

— evitarea desorbției de HCN pentru a menține o încărcare propice cere o temperatură cît mai joasă ;

— evitarea acumulării (desorbția) produșilor secundari, cere o temperatură cît mai înaltă ;

— viteza satisfăcătoare a reacției cere o temperatură suficient de ridicată.

In laborator s-a lucrat la 85...90° și se pare că aceasta este temperatura la care toți factorii de mai sus își găsesc rezolvarea într-un echilibru optim.

12. Regimul de *p*H al reacției

Compoziția inițială a catalizatorului îi conferă un anumit *p*H caracteristic. Dintre toate schimbările suferite de catalizator în timpul funcționării, aceea care are un efect mai important asupra variației *p*H-ului este pierderea de HCl. Cum măsurarea directă a *p*H-ului catalizatorului în uz este dificilă, controlul *p*H-ului trebuie redus la un control al conținutului de HCl în catalizator.

Bilanțul pierderilor de HCl în catalizator este dat de :

— pierderea de HCl ca atare prin antrenare, detectabilă prin dozarea acidității condensatului sau a apelor de spălare a gazelor ;

— pierderea în produși secundari clorurați (clorură de vinil, cloropren, etc), detectabilă prin dozarea clorului în produsul brut total ;

— pierderea în procesul de hidroliză a acidului cianhidric, detectabilă prin dozarea ionilor de amoniu în catalizator.

Potrivit acestui bilanț, se adaugă catalizatorului HCl în limitele de :

0,66—2,64 g HCl 100%/l cat./24 ore, sau 1,50—6,00 cm^3 HCl conc/l cat. zi.

Aceasta revine la a adăoga continuu catalizatorului atît HCl, încît conținutul în HCl al catalizatorului în uz să corespundă conținutului inițial la care catalizatorul nefolosit prezintă un *pH* de 1,5—1.

13. Timpul de contact

Timpul de contact optim pentru formarea acrilonitrilului cu un randament mare, pentru conversii ridicate ale HCN și acetilenei, este de asemenea, determinat de intersecția mai multor factori. Viteza reacției de formare a nitrilului acrilic este mult mai mare decît a monovinilacetilenei și a acetaldehidei, dar totuși nu suficient de mare pentru a depăși total începutul și avansarea reacției de formare a coprodușilor primari. Pentru a anihila formarea produșilor secundari ar trebui să se lucreze la timpi de contact atît de scurți (de ex. 10—15 s) încît utilizarea acidului cianhidric nu ar mai fi economică. Se preferă o bună utilizare a acidului cianhidric. Pentru presiunea cu care s-a lucrat în laborator, duratele de contact favorabile sînt de 84—150 s.

14. Debite specifice (viteze spațiale) ale reactanților

Debitele specifice trebuie privite în corelație cu ceilalți parametrii și, în primul rînd, cu presiunea de regim, față de care stau într-o proporționalitate directă.

Vitezele spațiale ale acetilenei găsite drept cele mai potrivite, din toate încercările, trebuie considerate de 20—37 litri/litru cat.h. Dacă ținem seama de faptul că, față de presiunea de regim a unor instalații descrise în literatură, noi am lucrat la presiuni de 2 ori mai mici, rezultă că valorile aflate de noi pentru debitele specifice optime ale acetilenei sînt comparabile cu cele din literatură care se încadrează în limitele de 42—72 litri C_2H_2/litru cat. h (natural duble).

Debitul specific al HCN, găsit optim în lucrarea noastră este de cca. 6 g HCN/litru cat. h. sau, printr-o expresie mai obiectivă de 0,008 g HCN/g CuCl.h., comparabil, de asemenea, în limitele observației de mai sus, asupra presiunii, cu datele literaturii dar totuși ceva mai ridicat. Acest debit se încadrează în concluziile experimentale notate mai înainte, privind încărcarea catalizatorului cu HCN în condițiile unei bune utilizări a acestuia.

După cum rezultă din considerațiile anterioare, debitele reactanților se pot caracteriza prin următoarea condiție impusă acetilenei (sau gazelor totale, inclusiv inertul): debitul de gaze trebuie să realizeze o asemenea viteză încît, pentru un timp suficient de scurt de contact, spre a împiedica formarea monovinilacetilenei, să se poată realiza o îndepărtare rapidă a acesteia, dar și un timp suficient de lung de contact pentru a reacționa cu HCN, consumîndu-l practic în întregime.

15. Produșii secundari

Reacția principală de formare a nitrilului acrilic este însoțită de formarea unui număr relativ mare de produși secundari, ceea ce constituie inconvenientul principal al procedeului. In afara afectării laturii economice, aceștia mai prezintă dezavantajul impurificării produsului final. Din impuritățile formate, divinilacetilena nu poate fi complet eliminată numai prin fracționări, avînd un punct de fierbere foarte apropiat de cel al acrilonitrilului, sau formînd cu acesta sau cu urmele de apă amestecuri azeotrope, astfel că rămîne în produs în cantități foarte mici care trebuie însă îndepărtate chimic, pentru a nu prejudicia rezultatele de polimerizare. De asemenea, produșii secundari sînt în general produși polimerizabili și formează rășini care scurtează viața catalizatorului. Cea mai mare parte a acestor produși secundari poate fi însă îndepărtată prin fracționare, punctele de fierbere fiind suficient de distanțate. Pe lîngă produșii secundari de reacție propriu zișI mai trebuie luați în considerare, ca impurități, o parte din produșii inițiali netransformați.

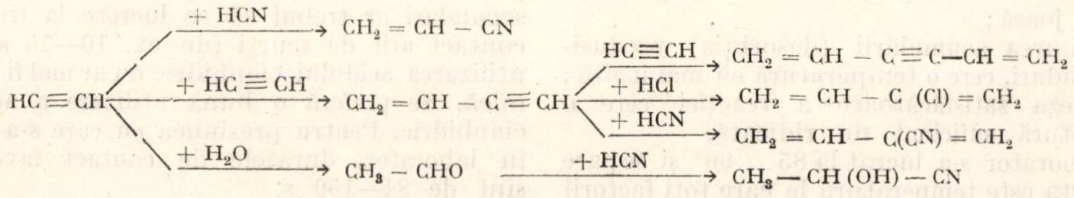
In ordinea volatilității lor, lista tuturor acestor produși secundari cum și proporția în care apar în acrilonitrilul brut de desorbție din apa de spălare este următoarea:

Tabela 2

Produșii de reacție rezultați la sinteza directă a nitrilului acrilic

1 Denumire	Formulă	2 p. f. °C	3 Procent în apa de spălare
Acetilena	$HC \equiv CH$	—	—
Monovinilacetilena	$H_2C = CH - C \equiv CH$	5	2,5—6
Acetaldehida	$CH_3 - CHO$	21	4—7
Acid cianhidric	HCN	27	1—5
Cloropren	$CH_2 = CH - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{C}} = CH$	59	0,5—1
Acrilonitril	$CH_2 = CH - CN$	77,5	80—87
Divinilacetilena	$CH_2 = CH - C \equiv C - CH = CH_2$	83—84	0,2—1
Apă	H_2O	100	3,5—7
Cianopren	$CH_2 = CH - \underset{\displaystyle CN}{\underset{\vert}{C}} = CH_2$	135	1—4
Lactonitril	$CH_3 = CH(OH) - CN$	182	2—3

Schema formării produșilor secundari este următoarea:



Se vede din această schemă că o îndepărtare imediată și eficace a coprodușilor primari (monovinilacetilena și acetaldehida) poate evita în bună parte formarea coprodușilor secundari (divinilacetilena, cloroprenul, cianoprenul și lactonitrilul). Aceasta este rațiunea pentru care gazele de reciclare trebuie total sau parțial purificate sau evacuate în parte înainte de reintroducerea în reactor, evitînd astfel aglomerarea lor sau menținîndu-le la un anumit nivel.

Pe lîngă produșii secundari de inițiu enumerați mai sus mai trebuie menționați polimeri superiori ai acestora care merg pînă la formare de rășini și care ar fi răspunzători de scurtarea vieții catalizatorului.

Condițiile de lucru care favorizează sau refulează formarea diferiților produși secundari trebuie să constituie o preocupare de prim ordin pentru *controlul procesului*. Controlul esențial trebuie efectuat asupra monovinilacetilenei întrucît, după cum s-a văzut mai sus, aceasta constituie nodul care generează principalii produși secundari, inclusiv cel mai supărător, divinilacetilena.

Formarea monovinilacetilenei poate fi numai minimalizată printr-un control riguros care privește :

— controlul conținutului în HCN al catalizatorului pentru a menține în permanență suficient HCN ca acetilena să reacționeze cu acesta și nu cu ea însăși, catalizatorul catalizînd în egală măsură ambele reacții ;

— controlul *pH*-ului catalizatorului, un conținut prea ridicat în HCl favorizînd formarea monovinilacetilenei (ca și a cloroprenului și a acetaldehidei).

Formarea divinilacetilenei poate fi menținută minimă printr-un control care privește :

— minimalizarea producerii monovinilacetilenei în reacție ;

— menținerea unei concentrații reduse de monovinilacetilenă în gazele de reciclare prin : purjarea (5—10%) acestora ; extracția din gaze a monovinilacetilenei prin spălare cu apă, cu H_2SO_4, sau prin absorbție pe cărbune activ.

16. Captarea și prelucrarea produsului de reacție

Este de observat că în general în studiile de laborator se folosește răcirea puternică, pînă la — 70° a gazelor și condensarea produsului de reacție. Toate instalațiile de tip industrial folosesc captarea produsului prin spălarea (absorbția) gazelor cu apă. Este semnificativ că deși în diversele instalații există multe variante de prelucrare, asupra acestei soluții de captare, toate instalațiile sînt de acord, deși soluția apoasă obținută conține numai 1—2% produs (limita maximă de solubilitate a acrilonitrilului în apă : cca 7%) și în consecință sînt de manipulat volume mari de lichid.

Prin această spălare cu apă se îndepărtează o parte din produșii secundari nedoriți în produs sau în gazele de reciclare (monovinilacetilena, acetaldehida, etc). De altfel eliminarea nitrilului acrilic din această soluție se face foarte ușor și poate avea loc practic cantitativ prin desorbție din apă la încălzire. Nitrilul acrilic care fierbe la 78° formează cu apa un azeotrop (cu cca 12% apă) cu p.f. de cca 70° și care separă la răcire apă în limita de solubilitate notată mai sus. De pe urma desorbirii sau epuizării acestor ape de spălare rezultă acrilonitril brut, care supus unei distilări dă acrilonitril tehnic, care în urma redistilării duce la acrilonitril pur. Pentru a se obține rezultate mai bune la polimerizarea acestui material, el mai trebuie supus unei purificări, recomandabil o rafinare chimică cu clor.

Produsul brut obținut prin condensare la temperatură joasă sau absorbție în apă urmată de desorbția corespunzătoare se distilă cel mai bine pe o coloană continuă de distilare care separă continuu apa dizolvată de acrilonitril și dă un produs de compoziție constantă.

Gradul de puritate al produsului final atins și necesar pentru polimerizare, așa cum reiese din încercările de laborator, este :

acrilonitril	99,5—99,6 %
acetaldehidă	0,05 %
acid cianhidric	0,02—0,1 %
divinilacetilenă	text standard negativ

17. Randamente, conversii, consumuri specifice

Randamentul mediu (față de HCN), pentru 12 treceri este de 93%.
Randamentul față de acetilenă : 70—75%.
Conversia acidului cianhidric : practic cantitativă
Consumuri specifice : acid cianhidric 0,65
acetilenă 0,70

18. Productivitate

Corespunzător presiunii la care s-a lucrat (160—400 mm), *producția specifică* a variat, pentru încercările concludente, între :

10÷14 g acrilonitril/litru catalizator, oră
0,013—0,019 g acrilonitril/g CuCl. oră.

Productivitatea pentru o atmosferă presiune de regim poate fi calculată la valoarea medie brută de : 32 g acrilonitril/litru cat. oră. at. C_2H_2 100% valoare comparabilă cu cea calculată din datele literaturii industriale de 30 g acrilonitril/litru cat. oră. at. C_2H_2 100%.

Producția instalației de laborator (cu 2 litri catalizator), la funcționare continuă : 12—70 kg/lună.

O sinteză a condițiilor pentru obținerea unei productivități optime poate fi enunțată în modul următor : producția specifică este dependentă

de cantitatea totală de catalizator prezentă în sistemul de reacție, este o funcție a conținutului în acetilenă a gazelor de alimentare, descrescînd proporțional cu diluția acetilenei și crescînd proporțional cu presiunea. Mărind concentrația de HCN în catalizator, peste limita permisă, formarea acrilonitrilului nu crește, ci prin prezența compușilor cianurii cuproase în catalizator absorbtivitatea soluției pentru acetilenă scade, tot astfel cum se întîmplă și prin compușii de adiție ai CuCl cu acrilonitrilul, lactonitrilul, cianoprenul etc. Chiar KCl, NaCl și NH_4Cl, necesare pentru solubilizarea clorurii cuproase, produc o descreștere a puterii de solubilizare a soluției catalitice pentru acetilenă, cum se poate vedea la soluții cu un conținut scăzut în cloruri alcaline. Puterea de solubilizare pentru acetilenă este redusă și printr-o ridicare a temperaturii, simultan însă viteza de reacție crește, astfel încît producția specifică rămîne neinfluențată.

Bibliografie:

[1] Bv. am. 2374052/1945; C.A. 1945, 3551[6]
[2] Bv. am. 2374051/1945; C.A. 1945, 3551[5]
[3] Bv. am. 2375016/1945; C.A. 1945, 4084[6]
[4] Bv. am. 2375005/1945; C.A. 1945, 4085[2]
[5] Bv. am. 2373190/1945; C.A. 1945, 4085[3]
[6] Bv. am. 2370849/1945; C.A. 1945, 4890[9]
[7] Bv. am. 2324854/1943; C.A. 1944, 118[5]
[8] Bv. germ. 730727/1942; C.A. 1944, 378[9]
[9] Bv. germ. 728767/1942; C.A. 1944, 379[1]
[10] Bv. germ. 732562/1943; C.A. 1944, 751[4]
[11] Bv. am. 2385549/1945; C.A. 1946, 594[8]
[12] Bv. am. 2385551/1945; C.A. 1946, 595[1]
[13] Bv. am. 2385552/1945; C.A. 1946, 595[6]
[14] Bv. am. 2419186/1947; C.A. 1947, 3812 i; C.A. 1947, 4802g
[15] Bv. am. 2414762/1947; C.A. 1947, 5893f
[16] Bv. am. 2423186/1947; C.A. 1947, 6032e
[17] Bv. am. 2423318/1947; C.A. 1947, 4802g; C.A. 1947, 6576h
[18] Bv. am. 2425267/1947; C.A. 1940, 3761[3]; C.A. 1947, 7409i
[19] Bv. am. 2427601; C.A. 1948, 205d
[20] Bv. engl. 591945/1947; C.A. 1948, 922f; C.A. 1947, 1235c
[21] Bv. am. 2429459/1947; C.A. 1948, 1962d; C.A. 1947, 6576i
[22] Bv. engl. 593851/1947; C.A. 2269g
[23] Bv. engl. 594926/1947; C.A. 1948, 2613h; C.A. 1947, 2431b, 3813c
[24] Bv. am. 2501651/1950; C.A. 1950, 5378h; C.A. 1949, 3886i
[25] Bv. am. 2502678/1950; C.A. 1950, 5899c
[26] Bv. am. 2500403/1950; C.A. 1950, 7342g
[27] Bv. am. 2518295/1950; C.A. 1950, 10728h
[28] BIOS, Final Report nr. 759, ITEM nr. 22; I.G. Oppau
[29] *Hands C.G., Walke B. Y.*, J. Soc. Chim. Ind. (London) *67*, 458 (1948)
[30] *Bayer O.*: Ang. Chem. *61*, 229 (1949); C.A. 1949, 7411d
[31] Final Report nr. 92, ITEM nr. 22; I. G. Leverkusen
[32] Microfilm M 1126; I. G. Leverkusen
[33] P. B. 7416, CIOS, ITEM 22—31, Ludwigshafen
[34] P. B. 7416, CIOS, ITEM 22—31, Leuna.
[35] P. B. 7416 CIOS, ITEM 22—31, Gensdorf.
[36] BIOS Misc. Report nr. 90
[37] *Faith V., Clark R. L.*: Industrials Chemicals (1950); C.A. 1951, 1311a.
[38] FIAT Final Report nr. 1025.
[39] FIAT Final Report nr. 836.
[40] *Blant E.*: Monomers, 1952.
[41] *Nieuwland J.*: The Chemistry of acetylene, 1945.
[42] *Smirnov N. I.*: Sinteticeschie cauciuchi, 1949, 216—227, 266.
[43] P. B. 200, 8—10; P. B. — 7416 (1946); P.B. — 34813 (1946).
[44] *Peters L. M.* etc.: Ind. Eng. Chem. 1948, nov., 2046.
[45] CIOS 26/63.
[45] BIOS 92.
[47] *Davis, Wiedemann*: Ind. Eng. Chem. *37*, 482 (1945).
[48] Ind. Eng. Chem., Analyt. Edit. *19* (1947).
[49] *Tong L. K. J., Kenyon W. O.*: J. Am. Chem. Soc. *69*, 2245 (1947); C.A. 1947, 7225i
[50] *Klebanschi A. L.*, etc.: Bull. Acad. Sci. URSS (Isv. Acad. Nauk. SSSR) *1935*, 189
[51] *Sacharov*: Sinteticeschie Kauciuc *5*, 9 (1936); C. 1939 II, 3002.
[52] *Klebanschi A. L.*: idem, *5*, 12 (1936); C. 1937 I, 1808.
[53] Symposium of Modern Methods of Anal. Chem., Anal. Chem. *20*, 185 (1948)

★

De curînd fizicienii universității din California au reușit să creeze antiprotonul. Pentru aceasta, cu un Cevatron au bombardat un ecran de cupru cu protoni accelerați, cu energie de 6,2 miliarde electroni-volți. Prin întîlnirea unuia din acești protoni cu un neutron al atomului de cupru, se formează un antiproton și un proton, pe lîngă alte particule elementare negative. Pentru formarea antiprotonului sînt necesare 10 miliarde electroni-volți din energia protonului proiectat, restul din energia acestuia transformîndu-se în energie cinetică.

Antiprotonii au putut fi deviați cu ajutorul unor cîmpuri magnetice din fluxul de protoni și astfel înregistrați. Ei sînt stabili în vid, ceea ce face posibilă cercetarea lor.

PROBLEMA CHIMIZĂRII DEŞEURILOR DE LEMN ŞI A ALTOR DEŞEURI VEGETALE DIN R. P. R.

Ing. B. RAIS

Lemnul şi cerealele constituie alături de sare, gaz metan şi petrol unele din cele mai importante bogăţii ale ţării noastre.

Din prelucrările arborilor la exploatările forestiere, ca şi din prelucrările industriale ale lemnului, rezultă cantităţi imense de deşeuri de ordinul sutelor de mii de tone.

De asemenea, la recoltarea şi la prelucrarea anuală a cerealelor şi a plantelor tehnice, rezultă milioane de tone de deşeuri agricole sub formă de pleavă, puzderie de cînepă, ciocălăi şi coceni de porumb, cojile seminţelor oleaginoase etc.

Potrivit directivelor celui al II-lea plan cincinal, în R.P.R. se va realiza combinatul de celuloză, care va valorifica imensele bogăţii de stuf din delta Dunării. Şi aici vor rezulta din sortarea materialului tehnologic cantităţi importante de deşeuri în formă de teci şi noduri.

Succesele dezvoltării chimiei şi tehnologiei organice, au lărgit considerabil posibilităţile de prelucrare chimică, ale acestor deşeuri ridicînd în acest fel importanţa lor industrială îndeosebi în U.R.S.S., ceea ce se recunoaşte prin existenţa numeroaselor institute de cercetări şi proectări de specialitate în acest domeniu.

Prin componenţa lor chimică, deşeurile vegetale, constituie un complex de aceleaşi substanţe chimice, ca şi lemnul întreg, folosit actualmente la industria celulozei sau pirogenetică din R.P.R.

Aceste substanţe chimice sînt principial reprezentate prin celuloză, hemiceluloză, şi lignină. In raport cu natura lor, aceste substanţe chimice sînt însoţite de substanţe minerale, ceruri, grăsimi, răşini, substanţe tanante etc.

Ele aparţin prin complexul lor chimiei combinaţiilor moleculare superioare.

Datorită cantităţilor imense, şi varietăţii componenţilor din complexul lor molecular, deşeurile vegetale pot constitui prin valorificarea lor pe calea chimizării, o bază de materii prime deosebit de importante pentru perspectivele dezvoltării industriei chimice în R.P.R.

Este deci firesc, ca şi la noi în ţară să dezvoltăm preocupările inginerilor şi tehnicienilor spre acest domeniu de valorificare, care oferă un cîmp vast de cerctări şi aplicări industriale, deosebit de importante pentru economia naţională. Valorificarea deşeurilor vegetale prin chimizare, este în funcţie de proprietăţile fizico-chimice ale componenţilor ţesutului lor.

Astfel acţiunea temperaturii asupra deşeurilor de lemn poate fi folosită în industria pirolizei sau energo-chimică.

Solubilizarea ligninei prin acţiunea diferiţilor reactivi (bisulfit de calciu, sulfură şi hidroxid de sodiu, sulfit neutru de sodiu etc), asupra deşeurilor de lemn de anumite dimensiuni care să asigure păstrarea lungimei fibrelor este exploatată în industria celulozei.

Descompunerea polizaharidelor din acţiunea acizilor minerali asupra ţesutului tuturor deşeurilor vegetale, constituie baza industriei hidrolizei.

Proprietăţile diferitelor substanţe de ordin secundar din ţesutul vegetal, de a se dizolva în apă sau în solvenţi organici, sînt utilizate în industriile extractelor tanante, colofoniului, şi terebentinei, uleiurilor eterice etc.

In R.P.R. industria celulozei, foloseşte pe lîngă lemnul întreg, deşeurile de lemn numai sub formă de şipci cu dimensiuni şi caracteristici standardizate. Numai industria extractelor tanante nou creată în ţara noastră, este proiectată şi construită pentru valorificarea deşeurilor.

Industria pirogenetică, care în fapt constituie prima industrie de chimizare realizată la noi în ţară, astfel cum este utilată, nu poate să utilizeze decît lemnul întreg de fag, drept materie primă.

Ţinînd seama de perspectivele dezvoltării petrochimiei, prevăzută în planul celui de al II-lea cincinal, prin care vor rezulta cantităţi mari de acid acetic, alcool metilic, acetonă etc, adică din aceleaşi produse cuprinse în profilul actual al industriei pirogenetice, este de prevăzut acelaşi fenomen din punct de vedere economic care s-a întîmplat în S.U.A. în perioada 1925—1929.

Intr-adevăr, industria pirogenetică din S.U.A., nerezistînd concurenţii noilor produse, pe cale sintetică de acid acetic, metanol, acetonă etc, a început încă din anul 1927—928, să înlocuiască lemnul întreg cu deşeurile lemnoase din industriile forestiere. La unele din aceste uzine (spre exemplu : Ford, din Michigan, Eastman Kodak Comp. ş.a.) s-a introdus procedeul continuu al carbonizării deşeurilor lemnoase din esenţa foioaselor în retorte verticale numite Stafford sau retorte orizontale de tipul şnec, numite Siman.

In ceea ce priveşte hidroliza, în R. P. R., această industrie se limitează numai la producţie de furfurol, într-o instalaţie de capacitate

mică folosind cojile de floarea soarelui drept materie primă.

Se poate constata astfel că față de imensitatea rezervelor deșeurilor vegetale, valorificarea lor pe calea chimizării este neînsemnată în țara noastră.

Considerînd perspectivele dezvoltării industriei noastre chimice, precum și utilizarea lemnului întreg pentru alte scopuri industriale, se impune nu numai trecerea treptată a industriei noastre pirogenetice la folosirea deșeurilor de lemn drept materie primă de bază, dar și valorificarea lor și a celorlalte deșeuri de lemn și pe alte căi ale chimizării îmbogățind economia noastră națională cu noi produse de alcool etilic, furfurol, fenol, brichete de mangal, acid acetic etc.

Totuși, realizarea practică a unor noi industrii în R.P.R., care să valorifice aceste deșeuri pe cale chimică, este legată de o serie întreagă de factori, fie de ordin tehnic, fie de ordin economic.

Lipsesc în primul rînd, cercetări și studii experimentale, care să fie utilizate la proiectarea acestor noi industrii.

Sarcina realizării unei asemenea industrii, bazată pe deșeuri vegetale, este uriașă și foarte complicată. Rezolvarea ei necesită colaborarea tehnicienilor atît de specialitate, cît și a termoenergeticienilor, împreună cu economiști.

Cea mai complicată este problema colectării deșeurilor din exploatările forestiere (așchii, vreascuri, crengi, coji, etc), a cărei rezolvare este împiedicată de răspîndirea lor la distanțe mari, de nerentabilitatea transporturilor și de greutatea lor volumetrică prea mică. Pentru a se înlătura aceste deficiențe, în U.R.S.S., se propune transportarea arborilor doborîți la parchete centrale, unde se face curățirea lor.

In acest fel, deșeurile obținute sînt tocate la dimensiuni mărunte, ceea ce permite ridicarea indicelui de transport de la 0,15 la 0,5.

Rezolvarea este mai ușurată pentru deșeurile vegetale de la industrializare, îndeosebi dacă asemenea întreprinderi sînt concentrate într-o anumită regiune. In ultimul timp, pentru ușurarea transportului, rumegușul este brichetat și este folosit în această stare, ca materie primă, spre exemplu în industria hidrolizei. Mai grea este problema pentru întreprinderile de capacitate mai mică și izolate, mijloacele lor de transport fiind limitate.

O problemă mai complicată este colectarea cioatelor — pentru industria extracției fie de tananți, fie de colofoniu.

Pentru fabricarea colofoniului și a terbentinei, în alte țări se folosesc cioate putrede de pin, care sînt bogate în conținutul lor de rășinoase.

In țara noastră nu avem decît molid sau brad, care sînt mai puțin bogate în substanțe rășinoase, iar extracția lor în solvenți organici, nu poate fi rentabilă.

Pentru rezolvarea problemei extracției din materiale rășinoase, cu conținut slab de rășini, s-au întreprins cercetări în U.R.S.S., care tind la procedee fără folosirea solvenților.

Aceste cercetări se referă la valorificarea complexă a deșeurilor cu conținut slab de rășinoase, atît pentru plăci fibro-lemnoase sau celuloză sulfat, cît și pentru terebentină și colofoniu. In loc de solvenți, substanțele rășinoase sînt antrenate fie cu gaze de coș, fie cu abur supraîncălzit, folosind eventual vidul.

Deocamdată, această problemă se mai află în faza cercetărilor.

In schimb în ceea ce privește celelalte probleme de chimizare a deșeurilor vegetale, tehnica din alte țări a ajuns la un grad de dezvoltare care ne permite să rezolvăm practic, pe cale de cercetări și experimentări, realizarea industrială.

Considerînd factorii economici de importanță, se propun pentru valorificarea chimică a deșeurilor vegetale, următoarele :

— Valorificarea prin piroliză sau hidroliză a deșeurilor lemnoase, de la industriile forestiere care sînt concentrate în anumite regiuni.

— Valorificarea pe cale energo-chimică a deșeurilor din exploatările forestiere sau de la unitățile industriale izolate.

— Valorificarea prin hidroliză a deșeurilor de lemn și a deșeurilor agricole.

In cele ce urmează vom arăta liniile generale, posibilitățile tehnice și directivele pe care se pot iniția cercetările și experimentările practice.

1. Distilarea uscată a deșeurilor lemnoase

In U.R.S.S., pentru distilarea uscată a deșeurilor de lemn s-a propus de către V. N. Kozlov și G. F. Rîjkov, instalația compusă din retorta orizontală continuă (sistemul V. N. Kozlov publicată în Revista de chimie nr. 1—2, 1952) secția chimică de captarea a gudroanelor și acizilor, atomizoare și generator pe bază de cărbune mangal.

Drept agenți de căldură se folosesc atît produsele de ardere ale gazelor de la generatorul de cărbune-mangal cît și gazele din circuitul retortei din care s-au izolat apele pirolignoase. Aceste gaze se încălzesc în recuperatoare speciale.

Deocamdată în U.R.S.S., nu s-a introdus pe scară industrială piroliza deșeurilor lemnoase. După ultimele date ale literaturii sovietice din anul 1955, piroliza deșeurilor lemnoase se află în faza cercetărilor.

După cum am arătat mai sus piroliza industrială a deșeurilor de lemn, este însă practicată în S.U.A. De asemenea, în Suedia sînt instalații continue cu retorte de tipul șnec pentru distilarea uscată a așchilor din lemn rășinos.

Perfecţionarea procedeului de brichetare a prafului de mangal indicată în literatura de specialitate, justifică tendinţa construirii noilor instalaţii de distilare pe bază de deşeuri, amplasîndu-se noile întreprinderi pe lîngă unităţile industriale forestiere.

Noile cuptoare verticale continue care în ultimii ani s-au instalat la distilăriile de lemn din Franţa şi Belgia pentru lemnul întreg, se pot folosi şi pentru deşeuri.

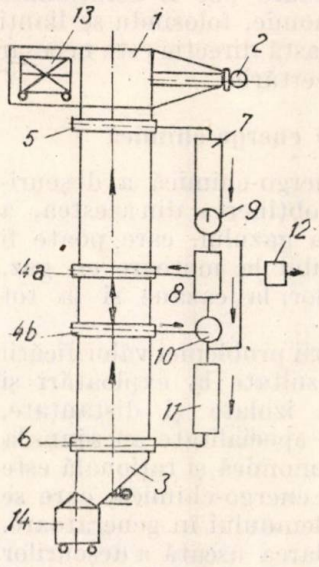


Fig. 1. Retortă continuă pentru piroliza lemnului.

1—camera de încărcare; *2*—dispozitiv pentru încărcare; *3*—camera de descărcare: *4a*, *4b*, *5* şi *6* — lărgiri inelare pentru colectarea sau injectarea gazelor: *7* — răcitor; *8* — focar pentru arderea gazelor; *9*, *10*—ventilator pentru gaze; *11*—răcitor de gaze; *12*—scruber pentru spălarea gazelor; *13* şi *14*—vagonet pentru materialul lemnos şi cărbune.

Aceste cuptoare folosesc procedeul cel mai economic şi cu productivitatea cea mai mare pentru distilarea uscată a materialului lemnos cu ajutorul gazelor inerte care se introduc în aparat.

Coeficientul termic al spaţiului la asemenea cuptoare se ridică pînă la 95%, pierzîndu-se prin pereţi numai 5%.

Se foloseşte lemn cu 10% umiditate — uscîndu-se în prealabil în cuptoare tunel. Dacă lemnul intră cu 25% umiditate, piroliza se obţine complet prin utilizarea gazelor necondensabile rezultate în procesul tehnologic. Dacă lemnul este mai ud, atunci este necesar să se introducă gaze fierbinţi de la o altă sursă. Cuptoarele sînt construite din tablă de oţel, afară de partea superioară, care se construieşte din oţel antiacid, 18/8, întrucît aici este posibilă condensarea apelor piroligazoase.

După calculele documentaţiei consultate, pentru cuptoarele cu o capacitate de 50 000 tone lemn, sînt necesare 61 tone fontă şi tablă de oţel moale, 2 tone cupru şi alamă şi 7 tone oţel 18/8.

In fig. 1 este arătat schematic cuptorul vertical, bazat pe încălzirea internă.

Materialul lemnos este încărcat pe la partea superioară, lăsîndu-se în jos. Aproximativ în centrul cuptorului prin distribuitorul inelar *4a* se injectează gazele fierbinţi care au fost încălzite aproape de 500°C în focarul special *8*. Gazele ridicîndu-se în sus, descompun lemnul. In afară de aceasta, gazele folosesc la preîncălzirea şi uscarea materialului lemnos. De aceea ieşind din lărgirea inelară superioară *5*, gazele au deacum temperatura de 100° C, adică aproape de condensarea apei şi produselor descompunerii.

Gazele ieşind prin partea superioară a cuptorului, trec prin răcitorul *7*, unde se condensează produsele lichide ale descompunerii lemnului, iar gazele răcite prin ventilatorul *9*, trec parte în focarul *8*, unde ard, iar altă parte prin răcitorul *11* şi prin distribuitorul inelar *6*, se introduc în partea inferioară a cuptorului unde răcesc cărbunele-mangal. Gazele reci, trecînd prin cărbune se încălzesc şi sînt aspirate prin lărgirea *4b*, cu ventilatorul *10*, şi amestecate cu gazele de ardere rezultate în focarul *8*. In acest fel, se atinge temperatura necesară a gazelor care se introduc în cuptor pentru descompunerea lemnului. In spaţiul dintre lărgirile inelare *4a* şi *4b*, gazele străbat liber prin materialul cuprins în această parte.

Cuptorul după cum se vede, se compune din camera *1* pentru încărcare, *3* pentru descărcare, camere care sînt prevăzute cu dispozitive mecanice speciale de închidere şi deschidere, lărgirile inelare, *4a*, *4b*, *5* şi *6*, dispuse între aceste 2 camere, servesc pentru colectarea sau invers pentru injectarea gazelor fierbinţi sau reci.

In fig. 2 este arătată componenţa generală a instalaţiei de distilare continuă a lemnului.

Din punct de vedere chimic, distilarea deşeurilor lemnoase este mai avantajoasă decît a lemnului întreg.

De asemenea, brichetele de mangal în S.U.A., au din ce în ce mai mult cerinţe în industria metalurgică. Faţă de mangal bucăţi au rezistenţă mecanică mai bună, au greutatea specifică mai mare, pot fi transportate la distanţe mai mari şi cu pierderi mult mai mici. La unitate de volum, capacitatea calorică este mai

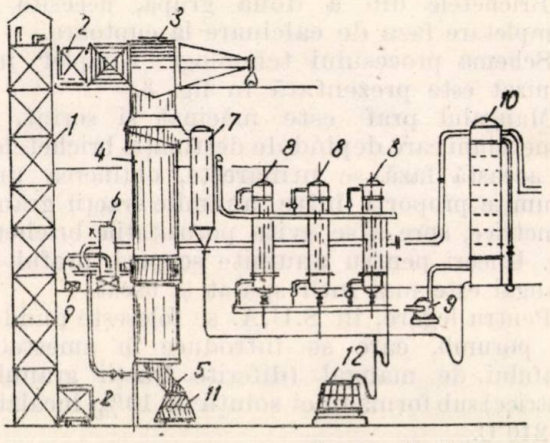


Fig. 2. Componenţa generală a instalaţiei de distilare uscată continuă a lemnului.

1—macara pentru materialul lemnos; *2*—vagoneţi; *3*—camera de încărcare; *4*—retortă de distilare; *5*—cameră de descărcare a cărbunelui; *6*—focar pentru arderea gazelor; *7*—separator de gudroane; *8*—condensatoare; *9*—ventilatoare; *10*—scruber pentru spălarea gazelor; *11*—vagonetă pentru cărbune; *12*—colector pentru distilat lichid.

mare, iar datorită uniformităţii şi formei lor compacte, arderea lor este mai regulată, ceea ce explică utilizarea lor crescîndă în industria siderurgică şi metalurgică.

Cele mai multe cerințe, în privința brichetelor de mangal sînt pentru industria alimentară, a conservelor de carne și de pește, industria tutunului, uzul casnic, restaurante, vapoare, etc.

In mod deosebit, interesează brichetarea mangalului, chiar la distileriile noastre de lemn

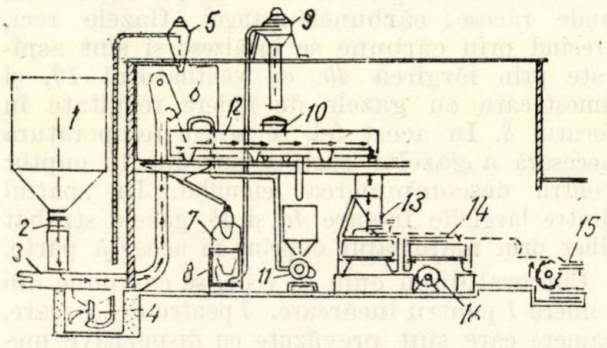


Fig. 3. Schema tehnologică a brichetării cărbunelui de lemn.
1—buncăr pentru cărbune; *2*—alimentator; *3*—transportor; *4*—alimentator praf de cărbune; *5*—separator pneumatic; *6*—buncăr pentru praf și bucăți de mangal; *7*—moara pentru bucăți de mangal; *8*—transportor pentru praf de mangal; *9*—buncăr pentru cărbune granulat; *10*—aparat pentru prepararea liantului; *11*—pompă pentru alimentare cu liant; *12*—amestecător cu șnec; *13*—presa; *14*—mașină de ambalat; *15*—uscător cu bandă; *16*—sul de hîrtie.

și la industriile consumatoare, unde rezultă 20% praf din totalul mangalului transportat.

Un rol important la brichetare îl au lianții, care se împart în 2 grupe.

Prima grupă reprezintă lianții sub forma amidonului, pastă de ciment, acizii lignosulfonici (moliftan) care se folosesc pentru brichete fără fum.

A doua grupă este reprezentată de asfalt, gudronul de cocs, gudronul de lemn, care dau brichete cu fum.

Brichetele din a doua grupă, necesită în completare faza de calcinare la cuptoare.

Schema procesului tehnologic complet mecanizat este prezentată în fig. 3.

Mangalul praf este măcinat și sortat, la dimensiuni care depind de destinația brichetelor. In această fază se urmărește, obținerea unei anumite proporți între anumite fracții granulometrice, spre a se evita porozitățile brichetelor. Uneori pentru anumite scopuri, praful de mangal este mai întîi spălat și uscat.

Pentru legare, în S.U.A. se folosește amidon de porumb, care se introduce în amestecul prafului de mangal (diferite fracții granulometrice) sub forma unei soluții de 10%, încălzită la 210°C.

Normal consumul de amidon este de 1% raportat la greutatea cărbunelului. Uneori pentru anumite scopuri, această cifră se ridică pînă la 5—6%.

Masa legată, avînd 65% umiditate, se presează la prese rotative cu 150—200 kg/cm², obținîndu-se brichete cu rezistență destul de mare.

Uscarea se face cu aer cald de 140°C avînd umiditatea de 10%.

In U.R.S.S. ca și la noi în țară, încercările de brichetare a prafului de mangal, s-au făcut cu gudroane de lemn.

Aceasta are însă dezavantajul complicării procesului tehnologic, prin necesitatea calcinării brichetelor de mangal. Pe de altă parte, după cum vom vedea mai departe, gudroanele pot avea o valorificare superioară — în alte direcții.

Incercările de brichetare pot fi soluționate mai simplu și mai economic, folosindu-se lianți solubili în apă, și în această direcție este necesar să se desăvîrșească cecertările.

2. Valorificarea energo-chimică

Prin valorificarea energo-chimică a deșeurilor de lemn, se înțelege obținerea din acestea, a produselor chimice și a gazului, care poate fi utilizat drept combustibil la motoare cu gaz, la focarele locomobilelor, la cazane și la tot felul de cuptoare.

In căutarea soluționării problemei valorificării deșeurilor de lemn, rezultate la exploatări și întreprinderi forestiere izolate și distanțate, cercetătorii sovietici de specialitate au ajuns la concluzia că cea mai economică și rațională este valorificarea lor pe cale energo-chimică, care se bazează pe gazificarea lemnului în generatoare.

Gazificarea ca și distilarea uscată a deșeurilor de lemn de la industriile și exploatările forestiere, sînt foarte importante pentru obținerea gudroanelor, ca o sursă de materie primă pentru fabricarea fenolilor.

Cercetările întreprinse la institutele de cercetări din U.R.S.S. (Leningrad și Riga) sub conducerea profesorului D. V. Tiscenco, au dovedit că gudroanele care rezultă la gazificarea sau la distilarea uscată a deșeurilor de lemn, reprezintă o sursă cu mult mai bogată pentru obținerea fenolilor decît gudroanele de huilă sau decît produsele petrolifere.

In U.R.S.S., cercetătorii au propus cinci variante de instalații energo-chimice, care se deosebesc între ele, nu numai din punct de vedere al procesului tehnologic, dar și în ceea ce privește destinația și scopul gazului rezultat, ce poate fi utilizat, fie pentru energie electrică sau abur, fie drept combustibil la locomobile sau la motoare de gaz.

Fiecare variantă poate fi adaptată, în funcție de cerințele locale de energie ale unității industriale sau ale exploatării forestiere respective.

Redăm în fig. 4 drept exemplu, schema Institutului de cercetări de chimizare a lemnului din Leningrad și a institutului de proiectări pentru industrii de chimizare a lemnului.

Această schemă este avantajoasă acolo unde se cere energie electrică.

Lemnul tocat se gazifică în generatorul de gaz *1*, de unde gazul generator pentru purificarea prealabilă se îndreaptă în prinzătorul de praf *3*, unde se separă impuritățile mecanice și după

aceea în separatorul *4* cu talere pentru separarea parțială a gudroanelor. De aci în filtrul cu vată *5* pentru îndepărtarea completă a gudroanelor. Amestecul de gaze și vapori purificat de gudroane, pătrunde în scruberul *11*, prin care circulă soluția neutră de acetat de calciu pentru extragerea acidului acetic. Soluția acidă de acetat de calciu se neutralizează cu lapte de var în amestecătorul *9*.

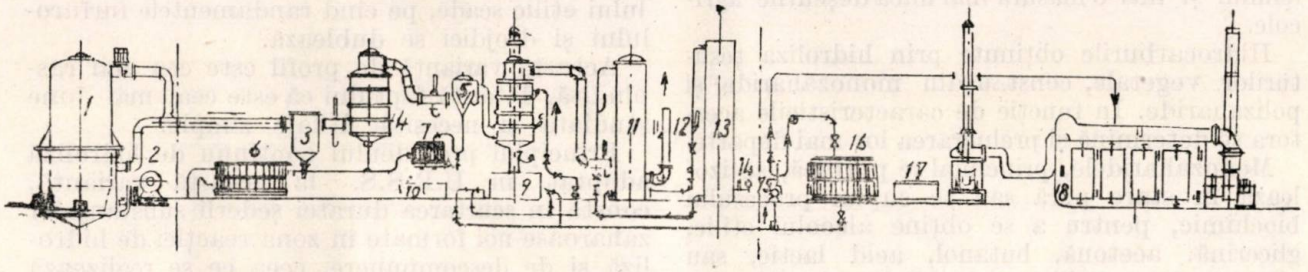


Fig. 4. Schema instalației experimentale gazo-chimică :

1—generator; *2*—ventilator; *3*—prinzător de praf; *4*—separator cu talere pentru gudroane; *5*—separator de gudroane cu filtru; *6*—receptor florentin pentru gudroane; *7*—receptor pentru gudroane; *8*—saturator; *9*—vas pentru prepararea laptelui de var; *10*—rezervor pentru lapte de var; *11*—scruber; *12*—suflantă; *13*—răcitor; *14*—ventilator; *15*—pompă cu palete; *16*—rezervor pentru încărcare; *17*—rezervor pentru prepararea pastei de var; *18*—uscător pentru acetat de calciu.

Amestecul de gaze și vapori, purificat de acizi și gudroane, se spală în scruberul umed; gazele se răcesc și se separă de masa principală a vaporilor în scruberul uscat, care din punct de vedere constructiv este așezat împreună în același aparat *13* cu scruberul umed. Gazele uscate și purificate se îndreaptă la motorul cu ardere internă. Soluția neutră de acetat de calciu, se evaporă în uscătorul *18*, obținîndu-se praf uscat de acetat de calciu.

Componența gazului este (în % volumetrice) CO_2 6,0—12,0; CO 24,0—30,4; CH_4 2,2—3,4; H 9,2—12,6; O_2 0,4; N_2 47,8—51,6; capacitatea calorică medie — 1300 kcal/m³.

Producția globală de energie electrică și produse chimice la fiecare tonă de deșeuri de lemn gazificat după schema prezentată ar fi conform datelor rezultate la experimentări industriale următoarea :

Energie electrică	cca 635 kW
Acetat de calciu praf . .	cca 57 kg
Gudroane	cca 168 kg

Instalațiile energo-chimice se pot monta la exploatările forestiere, care au baze centrale de depozitare de unde se face încărcarea vagoanelor de linie îngustă sau autocamioanelor de transport.

De asemenea, aceste instalații se pot monta la unitățile industriale izolate unde rezultă deșeuri și care oricum sînt folosite drept combustibil de cazan, fie pentru producerea energiei electrice, fie pentru abur.

In revista „Industriei lemnului, celulozei și hîrtie", nr. 9/1955, pag. 365, se arată că la industriile de celuloză sau pastă mecanică, rezultă cantități colosale de deșeuri, care constituie balasturi pentru aceste fabrici. La o fabrică de pastă mecanică cu o capacitate de 100 *t*/24 ore rezultă în medie 5 t/24 ore deșeuri de lemn, iar la o fabrică avînd capacitatea zilnică de 150 t celuloză sulfit B și A rămîn 15 t/zi deșeuri.

Valorificînd aceste deșeuri cca 20 t/zi, pe cale energo-chimică, se pot obține 12700 kWh energie electrică, 1140 kg acetat de calciu și 3360 kg gudroane.

Pentru industria chimică va fi foarte importantă, cantitatea de gudroane care se poate obține prin valorificările energo-chimice ale deșeurilor de lemn, ca o sursă de materie primă pentru fabricarea fenolilor, necesari industriei de rășine sintetice.

Cercetările conduse de către prof. D. V. Tiscenco, au stabilit un proces tehnologic pentru obținerea fenolilor din gudroanele provenite fie de la distilarea uscată, fie de la gazificarea lemnului, care se deosebesc de cele cunoscute în literatură prin următoarele avantaje :

1) soluția fenolaților izolați din gudroane cu sodă, se descompune cu bioxid de carbon în loc de acizi minerali și în acest fel alcalii se pot regenera, economisind consumul lor;

2) nu se formează la izolarea fenolilor ape reziduale impure care îngreuiau procesul de fabricație;

3) toate fazele procesului tehnologic sînt continue. Prin acest proces tehnologic s-au obținut randamente practice pînă la 250 kg fenoli (neantrenați) din gudoanele distileriilor de lemn și pînă la 30 kg din gudroanele instalațiilor de gazificare. Randamentul fenolilor distilați, în ambele cazuri a fost 200 kg la tonă gudron uscat.

Ținînd seama de tendința actuală din țara noastră, spre fabricarea plăcilor aglomerate din deșeurile de lemn ale întreprinderilor industriale, care necesită cantități mari de rășini sintetice, azi deficitare și cu prețuri ridicate — se poate înțelege importanța pe care poate s-o aibă, organizarea de instalații energo-chimice ca furnizoare de combustibil, energie electrică sau calorică, la întreprinderile izolate și de capacitate mai mică, furnizîndu-se pe lîngă acetatul de calciu, gudroanele necesare fabricării fenolilor.

3. Valorificarea prin hidroliză

In U.R.S.S., unde industria hidrolizei se află la un grad superior de tehnicitate, dezvoltarea sa a fost în genere, dirijată spre fabricarea alcoolului etilic, glucoză, zahăr cristalizat, xiloză, drojdie furajeră și comestibilă.

Materia primă de bază o constituie principial lemnul și într-o măsură mai mică deșeurile agricole.

Hidrocarburile obținute prin hidroliza țesuturilor vegetale, constau din monozaharide și polizaharide. In funcție de caracteristicile acestora se determină și prelucrarea lor mai departe.

Monozaharidele, principial se purifică, se izolează în stare pură sau se supun procesului biochimic, pentru a se obține alcoolul etilic, glicerină, acetonă, butanol, acid lactic, sau alte produse utilizate în industria chimiei organice. De asemenea, tot prin procesul biochimic, se mai pot obține din monozaharide, drojdii bogate în albumină, grăsimi și vitamine.

In afară de prelucrarea lor pe cale biochimică, monozaharidele se pot supune reacțiilor chimice obținîndu-se noi produse cum ar fi, spre exemplu, furfurolul prin dehidratarea pentozelor.

La baza procesului tehnologic de la uzinele de hidroliză sovietice stă principiul prelucrării complexe a tuturor componenților care constituie materia primă vegetală.

Acest principiu este dealtfel unul din factorii importanți ai economicității industriei de hidroliză.

După caracteristicile fizico-chimice ale materiei prime și după condițiile locale de transport și energie ca și după preferințele consumatorilor principali, uzinele de hidroliză sovietice, s-au dezvoltat după următoarele cinci variante principale :

Varianta *celuloză — spirt* care este bazată pe fierberea lemnului cu leșii bisulfitice de calciu, obținîndu-se celuloză, alcool etilic din hexoze, drojdie furajeră din pentoze și complex lignosulfuric concentrat pentru turnătorie.

Aceasta este în general profilul tuturor fabricilor de celuloză din U.R.S.S. valorificîndu-se leșiile sulfitice reziduale.

La fabricile sovietice de celuloză se obțin din fiecare tonă de lemn de rășinoase 470 kg celuloză, 25 kg (31,5 litri) alcool etilic 95%, 1 kg metanol 98%, 19 kg bioxid de carbon lichid 99%, 15 kg drojdie uscată 92% și 475 kg concentrat lignosulfonic pentru turnătorie.

In medie se obțin din leșii sulfitice reziduale 50—70 litri, alcool etilic 100% la tonă celuloză. Sînt totuși unele fabrici care prin măsuri tehnico-organizatorice ridică această cifră la 90—100 litri spirt de fiecare tonă celuloză.

In cazul lemnului de fag, fiert după procedeul sulfit, nu rezultă alcool etilic iar în loc de drojdie furajeră se obține furfurolul.

Varianta alcool etilic — drojdie, care se bazează pe hidroliza lemnului de rășinoase sau foioase cu acizi minerali diluați la presiuni și temperatură ridicată.

La tona lemn de rășinoase absolut uscate se obțin 151 kg alcool etilic 95%, 3,5 kg metanol 98%, 115 kg bioxid de carbon lichid, 22 kg furfurol 90%, 1,5 kg terebentină 50, kg drojdie uscată 92% și 336 kg lignină 80%.

In cazul lemnului de fag randamentul alcoolului etilic scade, pe cînd randamentele furfurolului și drojdiei se dublează.

Aceasta variantă de profil este cea mai răspîndită, datorită faptului că este cea mai bine studiată și necesită utilaje simple.

Principiul procedeului continuu de hidroliză adoptat în U.R.S.S. la această variantă, constă în scurtarea duratei șederii substanțelor zaharoase noi formate în zona reacției de hidroliză și de descompunere, ceea ce se realizează prin creșterea vitezei evacuării hidrolizatelor din aparatul de hidroliză. Deosebim în această privință, procedeul irigării și procedeul percolării orizontale.

La procedeul irigării, materialul încărcat în hidrolizor este încălzit cu abur direct pînă la temperatura regimului, stabilit. După aceea printr-un sistem de pulverizare așezat la partea superioară a aparatului se introduce acidul mineral diluat, încălzit, de asemenea, la temperatura din aparatul de hidroliză, căzînd sub formă de ploaie deasupra materialului hidrolizabil. Pe toată durata procesului de hidroliză, intensitatea acestei ploi nu se schimbă și nu slăbește. Scurgerea acidului este continuă, udînd materialul lemnos, din care extrage în drumul său zahărul format prin reacția hidrolizei. In asemenea condiții, presiunea interioară a aparatului de hidroliză este egală cu presiunea vaporilor lichidului încălzit, iar presiunea hidraulică lipsește întrucît conținutul lichidului ajunge la minimum prin scurgerea sa continuă.

Tinzînd spre mărirea vitezei evacuării hidrolizatului din aparatul de hidroliză, tehnicienii sovietici au ajuns în timpul din urmă la sistemul percolării orizontale a soluției acide.

Prin acest procedeu introducerea hidrolizatului crește într-o măsură importantă și drept rezultat se mărește și suprafața de filtrare micșorîndu-se și grosimea stratului filtrabil.

Și aici presiunea la care se introduce acidul este aproape egală cu presiunea corespunzătoare temperaturii la care se produce reacția hidrolizei. Spre deosebire de celălalt procedeu, care din cauza circuitului de sus în jos, comprimă stratul materialului hidrolizabil sub influența forțelor hidrodinamice, la percolarea orizontală aceste fenomene sînt evitate. Introducerea acidului se poate face fie axial printr-o conductă perforată dealungul ei, așezată în mijlocul aparatului, fie lateral. In primul caz curenții lichidului pătrund radial de la centru la margine, iar în al doilea caz diametral și pe arcuri.

In fig. 5 este arătat schematic procesul tehnologic al procedeului hidrolizei cu acizi diluaţi prin metoda percolării orizontale la temperatură ridicată.

Materialul hidrolizabil încărcat în aparatul de hidroliză *6* este încălzit mai întîi, împreună cu prima porţie de soluţie acidă pînă la tempe-

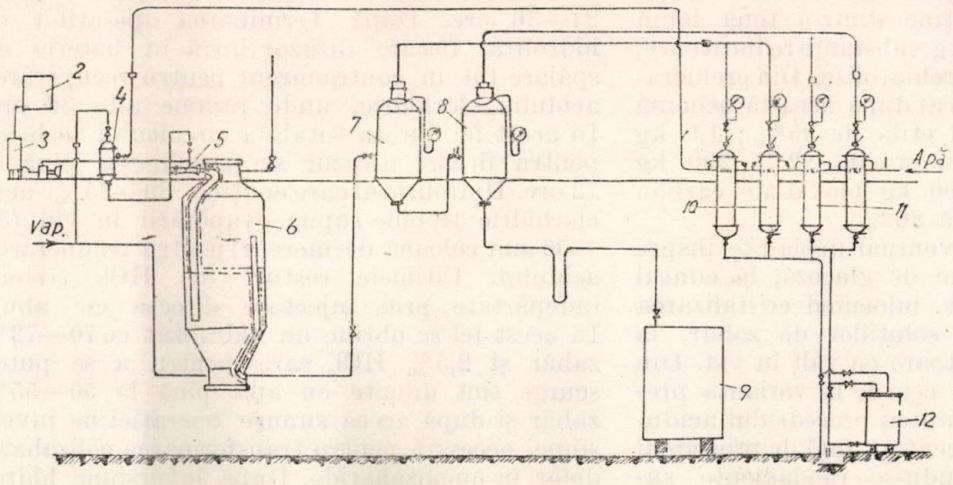


Fig. 5. Schema hidralizei după procedeul cu acid sulfuric diluat.

ratura de regim. In această perioadă de preîncălzire încep primele reacţii de hidroliză însoţite de reacţiile de descompunere. După atingerea regimului de temperatură se începe percolarea acidului diluat.

Diluarea acidului sulfuric se face în amestecătorul *5*. Acidul sulfuric din rezervorul *2* cu pompa dozatoare antiacidă a instalaţiei de pompare *3*, se pompează în amestecătorul *5*. Apa tehnologică pentru diluarea acidului trecînd prin schimbătoarele de căldură *10* şi *11* şi prin calorizatorul rapid *4* diluează acidul sulfuric în amestecătorul *5*, de unde pătrunde prin conducta de percolare în aparatul de hidroliză.

Soluţia percolată evacuează hidrolizatul, conţinînd substanţele zaharoase formate în perioada încălzirii, continuînd totodată reacţia hidrolizei prin măsura ridicării temperaturii.

In acest fel, începînd cu o temperatură spre exemplu de 140°C, şi ridicînd temperatura pînă la 180...190°C, se pot hidroliza polizaharidele uşor hidrolizabile în condiţii moderate, iar polizaharidele greu hidrolizabile în condiţii mai severe, evitînd în acest fel pe cît posibil descompunerea substanţelor zaharoase.

Soluţia este evacuată în vasele de detentă (evaporatoare) de mare presiune *8* şi de mică presiune *7*. Aci prin destinderea de la 12—5 at şi după aceea de la 5—1,2 at se produce evaporarea şi în acelaşi timp concentrarea hidrolizatelor care se scurg în vasul *9* de neutralizare, acesta servind, în acelaşi timp şi ca măsurător.

Aburul rezultat prin destinderea hidrolizatelor trece prin schimbătoarele de căldură *10* şi *11* încălzind apa tehnologică necesară diluării acidului sulfuric.

Condensatele rezultate la schimbătoarele de căldură se adună în vasul *12*. Aceste condensate conţin furfurol şi alcool metilic, iar în cazul cînd materialul hidrolizabil provine din lemnul de răşinoase, mai conţin şi terebentină. Din cauza concentraţiilor destul de mici, (0,3% furfurol 0,1% metanol şi 0,0—0,2% terebentină ş.a.) consumul de abur pentru recuperarea lor este foarte mare (200—300 kg abur la kg furfurol) ceea ce influenţează considerabil asupra preţului de cost.

In ultimul timp institutul de cercetări pentru problemele de hidroliză în U.R.S.S., a simplificat procesul tehnologic reducînd considerabil dimensiunile utilajelor prin întroducerea condensării fracţionate a vaporilor rezultaţi la destinderea hidrolizatelor.

Faţă de schema arătată mai sus, deosebirea constă în intercalarea unui separator de abur între primele două condensatoare şi celelalte. In acest fel primele condensate se canalizează, iar condensatele de la ultimele două condensatoare se obţin astfel cu o concentraţie mai mare de furfurol şi de metanol, şi cu mai puţină aciditate. Hidrolizatele conţinînd 4—6% zahăr reducător, se neutralizează cu lapte de var la *pH* = 3 şi după purificarea de substanţe coloidale, se supun sintezelor biochimice pentru alcool etilic şi drojdie furajeră.

In S.U.A., neutralizatul este concentrat mai întîi pînă la 25% substanţe zaharoase, la presiunea atmosferică cu arzătorul scufundat, şi după aceea prin evaporarea în vid se obţin melase cu 50% care se livrează fie pentru zahăr furajer, fie drept materie primă fabricilor de spirt. Evaporatorul cu arzătorul scufundat, constă dintr-un rezervor în care se întroduce hidrolizatul. Oxidul de carbon sau gazul de combustie se amestecă cu aer în exces, (5—10%) şi se arde sub suprafaţa soluţiei într-o ţeavă de fontă care constituie arzătorul. Arderea combustibilului se produce folosind o spirală incandescentă de platină — rodiu, încălzită electric. Soluţia hidrolizatului se întroduce continuu cu o viteză constantă, cu ajutorul unui dispozitiv de alimentare avînd înălţimea constantă.

Lignina din aparatul de hidroliză se descarcă prin purjare pe baza diferenţei de presiune.

Varianta glucoză spirt cuprinde principial următoarele operaţii : prehidroliza ţesuturilor

vegetale cu acid clorhidric diluat pentru îndepărtarea hemicelulozelor, hidroliza restului de material cu acid clorhidric concentrat (41% HCl) regenerarea acidului clorhidric, inversiunea hidrolizatului de glucoză, separarea cristalelor de glucoză, fermentarea alcoolică a prehidrolizatelor și apelor mume de la cristalizarea glucozei și obținerea drojdiei din borhot. După acest procedeu se obține dintr-o tonă lemn absolut uscat, cca 60 kg substanțe reducătoare, din care 200 kg în faza prehidrolizei. Din prelucrarea unei tone de lemn uscat după această schemă rezultă : 128 kg alcool etilic de 95%,; 1,9 kg metanol, 65 kg drojdie uscată 92%, 200 kg glucoză cristalizată, 100 kg bioxid de carbon lichid, și 360 kg lignină 80%.

Aceste cifre pot fi eventual deplasate înspre creșterea randamentului de glucoză, în contul randamentului de spirt, înlocuind cristalizarea glucozei prin uscarea soluțiilor de zahăr, la atomizoare sau la uscătoare cu valț în vid. Din comparația cifrelor, cu cele de la varianta precedentă, reiese superioritatea procedeului acidului clorhidric supraconcentrat, față de procedeul acizilor diluați obținîndu-se randamente superioare, de zahăr reducător.

Aceasta se explică prin reacția hidrolizei la temperatura camerei (maxim 40°C) evitîndu-se aproape complet posibilitățile descompunerii substanțelor zaharoase.

Pe de altă parte, concentrația mare a zahărului reducător din hidrolizate, (cca 20%) după acest procedeu, permite utilizarea lor la sinteza biochimică pentru obținerea 2,3 etilen -glicolului și a glicerinei. Totuși, răspîndirea acestui procedeu este limitată din cauza investițiilor foarte mari și a cheltuielilor de exploatare necesare utilajelor și instalațiilor anticorosive.

De asemenea, din pricina dificultăților de recuperare consumul de acid clorhidric 41 % este foarte mare. In acest fel se explică închiderea uzinei semiindustriale de la Reinau (RFG) care a fost construită în 1930, cu o capacitate de 400 tone zahăr pe lună, precum și a uzinei de la Regensburg (RFG) cu o capacitate de 1000 tone/lună zahăr de lemn. Zahărul produs la aceste uzine după procedeul Bergius cu HCl 41% a fost prelucrat în drojdie furajeră. Ele s-au dovedit nerentabile, încetînd activitatea lor după terminarea ultimului război mondial. Hidroliza cu acid clorhidric 41 %, utilizează numai așchii bine uscate pînă la 5—8% umiditate.

După cum am văzut mai sus, hidroliza are loc în două faze și anume : prehidroliza cu acid clorhidric diluat, și hidroliza cu acid clorhidric supraconcentrat. Această împărțire este necesară pentru a se obține glucoză pură, fără de care cristalizarea nu este posibilă. Pe de altă parte, după prima fază este necesară uscarea materialului, condiționată de către reacția hidrolizei cu acizi concentrați, ceea ce prezintă un inconvenient serios și complicat. Hidroliza efectuîndu-se în contracurent, în baterii de difuzoare, cu scopul de a se obține hidromodulul cît mai mic, deci hidrolizate cu o concentrație de zahăr cît mai mare, sînt necesare cîte 8—12 difuzoare într-o baterie. Iar numărul bateriilor este destul de mare întrucît circuitul de lucru al unui difuzor în bateria de hidroliză este de 24—36 ore. După terminarea operațiilor de hidroliză, fiecare difuzor intră în bateria de spălare tot în contracurent pentru recuperarea acidului clorhidric, unde rămîne alte 36 ore. In acest fel durata totală a circuitului de lucru pentru fiecare difuzor se prelungește pînă la 72 ore. Hidrolizatul care conține 30—35% acid clorhidric trebuie supus evaporării în vid (30 —50 mm coloană de mercur) pentru recuperarea acidului. Ultimele resturi de HCl, trebuie îndepărtate prin injectare directă cu abur. In acest fel se obține un hidrolizat cu 70—72% zahăr și 2,5% HCl, care pentru a se putea scurge sînt diluate cu apă pînă la 50—55% zahăr și după aceea supuse operației de inversiune, necesară pentru transformarea polizaharidelor în monozaharide. După inversiune hidrolizatul este supus prelucrării spre glucoză cristalizată, spirt etc.

Amestecul de vapori și gaz HCl trece printr-o instalație de absorbție legată de aparatul de evaporare, aflîndu-se în acest fel sub același vid.

In această instalație, ca și la bateria de spălare a acidului clorhidric din lignină, se obțin soluții de 34% acid clorhidric.

Soluția de 34% HCl de la instalația de absorbție este îndreptată la instalația de separarea gazului HCl — de apă. Această separare se face prin absorbția apei cu soluție saturată de clorură de calciu la temperatură de 143...145°C. Se obține gazul HCl 100%, care este îndreptat la instalația turnurilor de absorbție, pentru prepararea soluțiilor tehnologice de 41% HCl. In acest scop se folosesc soluțiile de 34% de la bateriile de spălare a ligninei și soluțiile de 10% HCl care provin de la instalația de evaporare și de la instalația de clorură de calciu. Cea mai complicată problemă constituie confecționarea aparatului cu clorură de calciu, pentru separarea gazului HCl 100%. Cele mai bune rezultate au dat aparatele confecționate din tantal, din care cauză acestea au primit această denumire. Din cele descrise mai sus reiese, necesitatea construirii unor aparate greoaie și voluminoase inclusiv pompele, conductele, turnurile de absorbție ș.a. din material anticorosiv, faolită, cauciuc vulcanizat, gresie, tantal, etc. In acest fel se explică răspîndirea procedeului hidrolizei cu acid sulfuric diluat la care utilajul este cu mult mai simplu dimensionat și nu este necesară recuperarea acidului.

Totuși în ultimii ani specialiștii institutului politehnic din Darmstadt, (RFG) au perfecționat procesul tehnologic al procedeului hidrolizei

cu acid clorhidric concentrat 41%. Prin perfecţionarea procesului tehnologic au scăzut consumurile specifice şi s-a redus volumul utilajelor. In principiu această perfecţionare s-a făcut în două direcţii : *a*) mărirea randamentului de glucoză cristalizată obţinîndu-se 31% în loc de 20%, din lemn absolut uscat *b*) simplificarea considerabilă a procesului de recuperare a acidului clorhidric. Creşterea randamentului de glucoză cristalizată s-a reuşit prin îndepărtarea maximă a tuturor substanţelor care împiedică cristalizarea, (pentoze, zaharuri nedextroze şi săruri minerale) prin utilizarea răşinilor schimbători de ioni şi prin desfăşurarea operaţiilor de hidroliză în condiţii care să evite descompunerea glucozei. Simplificarea recuperării s-a făcut în baza rezultatelor cercetărilor, care au dovedit că prin evaporarea în vid de 100 mm col Hg, se poate antrena cea mai mare parte din gazul HCl 100%. In loc să se evapore hidrolizatul într-o singură fază, evaporarea se efectuează acum în 3 faze. In prima fază cu vid 100 mm, se obţine gazul HCl 100%, în a doua fază cu vid de 50 mm se obţine 30% HCl, în a treia fază (cu injectoare de abur direcţi) 10%.

Soluţiile de 30% şi de 10% HCl se saturează cu gazul HCl 100% obţinîndu-se direct soluţia de 41%. In acest fel, se înlătură complet instalaţiile greoaie de absorbţie şi utilizarea aparatului de separare cu clorură de calciu, ceea ce simplifică utilajul, micşorează consumul de energie şi de abur şi scade într-o măsură foarte mare valoarea investiţiilor şi a cheltuielilor de exploatare. Durata hidrolizei, la procedeul perfecţionat scade de la 36 la 10 ore şi micşorează numărul difuzoarelor în baterie de la 12 la 4.

Prin procedeul perfecţionat al hidrolizei cu HCl concentrat 41%, se obţine la fiecare tonă lemn uscat, 310 kg glucoză cristalizată, 66 kg alcool etilic 95%, 140 kg sirop cu 60% zahăr, (de la centrifugare) şi 270 kg lignină. In S.U.A. s-a proiectat şi s-a construit o uzină după acest procedeu perfecţionat, cu o capacitate de 100 tone pe zi glucoză. După calculul proiectului, la fiecare tonă glucoză se consumă 3350 kg deşeuri de lemn absolut uscate, 279 kg clor lichid, 112 m^3 gaz natural, 12,3 tone abur, 762,6 kW ore energie electrică şi 202 m^3 apă.

Faţă de costul de producţie al glucozei fabricată din deşeuri de lemn, această industrie conform calculelor din proiect se dovedeşte mai rentabilă decît glucoză din porumb.

Varianta xiloză spirt constă în următoarele faze : prehidroliza cu apă, hidroliza pentozelor, şi hidroliza hexozelor.

Este varianta care se foloseşte principial, pentru hidroliza deşeurilor agricole (coji de seminţe de bumbac, ciocălăi de porumb, pleavă de cereale etc) cu acid sulfuric diluat.

La hidroliza pentozelor se obţine xiloza cristalizată.

Apele mume rezultate la cristalizare se amestecă cu prehidrolizatele (hidroliza preliminară cu apă) şi sînt fermentate pentru drojdia furajeră.

Hidrolizatul de la hexoze se foloseşte la fabricarea alcoolului etilic.

Dintr-o tonă de coji, din seminţe de bumbac care conţin 20 — 25% pentozane se obţin conform acestor variante, următoarele produse : 72 kg xiloză cristalizată, 70 — 75 kg drojdie uscată 92%, 75 — 80 kg alcool etilic 95%, 64 kg bioxid de carbon lichid 80%, şi 320 kg lignină 80%.

Tot după aceeaşi schemă, se pot folosi apele mume de la cristalizarea xilozei la fabricarea furfurolului prin deshidratarea pentozelor. Prehidrolizatele (extractul de apă) se pot folosi direct la fabricarea drojdiei furajere.

Pe de altă parte hidrolizatul de la pentoze poate fi direct supus oxidării cu acid azotic pentru a se obţine acidul trioxiglutaric, un produs a cărui consum este în creştere în U.R.S.S., înlocuind acidul citric.

Varianta furfurol spirt, caracteristică la fel ca şi varianta precedentă, hidrolizei deşeurilor agricole cu conţinut bogat în pentozane. De data aceasta dispare prehidroliza cu apă, rămînînd numai hidrolizatele de la pentoze, prin a căror deshidratare se obţine furfurolul şi hidrolizatele de la hexoze, din care prin fermentare se fabrică alcool etilic.

Randamentele sînt date cu aproximaţie, cifrele absolute putîndu-se schimba în limite destul de largi în funcţie de materia primă şi de procesul tehnologic.

Toate variantele arătate, reprezintă pe cele mai răspîndite în U.R.S.S., fără a fi considerate unice posibile. Dar din toate acestea reiese în evidenţă că prelucrarea complexă fie a deşeurilor de lemn, fie a deşeurilor agricole este cea mai raţională şi economică.

Aceasta spre deosebire de statele capitaliste unde deşeurile agricole sau cele de lemn sînt valorificate numai pentru furfurol sau metanol, distrugîndu-se complet hexozanele sau extractele cu apă. În U.R.S.S., asemenea instalaţii se mai pot găsi numai la fabricile vechi de uleiuri pentru lichidarea deşeurilor, dar nefiind economice, acestea nu au nici o perspectivă de dezvoltare. Singura instalaţie de hidroliză din R.P.R. este concepută după principiul valorificării parţiale neeconomice, obţinîndu-se prin hidroliza cojilor de floarea soarelui, numai furfurol şi o fracţie de solvenţi.

Totuşi cojile de floarea soarelui, în afară de pentozanele din care rezultă furfurolul conţin şi alte polizaharide care pot fi valorificate prin hidroliză la aproape aceleaşi consumuri specifice. Hidroliza pentozanelor astfel cum se procedează la noi, are loc într-o singură fază după metoda staţionară la o temperatură ridicată şi durată de 4 ore prin care se descompune nu numai o mare parte din furfurolul

rezultat scăzînd randamentul pînă la 35 — — 40% din cel teoretic, dar se distrug şi ceilalţi componenţi ai ţesutului vegetal. În U.R.S.S., hidrolizînd cojile de floarea soarelui în mai multe faze, pe baza diferitelor capacităţi de hidroliză ai componenţilor ţesutului vegetal, se obţin cca 55% zahăr reducător. În acest fel procesul tehnologic, poate fi astfel desfăşurat încît să rezulte valorificarea complexă a cojilor de floarea soarelui, obţinîndu-se şi randamente superioare de furfurol. După acest proces tehnologic, hidroliza are loc în două etape: în prima etapă hidrolizează la 125°C, pe o durată de cca o oră, obţinîndu-se pentoze, iar după evacuarea acestora se procedează la a doua etapă a hidrolizei la 170 ... 190°C în 4 — 5 faze succesive cu 0,5% acid sulfuric.

Procedîndu-se după principiul valorificării complexe se obţin dintr-o tonă coji de floarea soarelui următoarele: 82 kg furfurol, 8 kg metanol, 86 kg alcool etilic, 64 kg bioxid de carbon lichid, 300 kg lignină. La instalaţia din ţara noastră, din fiecare tonă de coji de floarea soarelui, se obţin actualmente cca 40 kg furfurol, la aproximativ aceeaşi indici tehnico-economici.

Prin comparaţia acestor cifre se poate constata superioritatea principiilor sovietice de valorificare complexă. Alegerea procesului de hidroliză specific condiţiilor economice ale ţării noastre, nu este în funcţie numai de disponibilul cantităţilor de acizi minerali — — acidul clorhidric sau acidul sulfuric — dar şi de comportarea materialului hidrolizabil faţă de concentraţia agentului catalizator. Spre exemplu — lemnul de fag nu se adaptează la procedeul hidrolizei cu acid clorhidric concentrat, întrucît se obţin hidrolizate gelatinoase greu de prelucrat. Pe de al ă parte alegerea procedeului depinde şi de structura ligninei din materialul hidrolizabil. Sînt anumite materiale la care lignina spre sfîrşitul hidrolizei devine păstoasă şi împiedică scurgerea lichidului în cazul procedeelor continue.

Ţinînd seama de perspectivele de dezvoltare a sectorului chimic în viitor faţă de rezervele noastre de sare, procedeul hidrolizei cu acid clorhidric concentrat devine mult mai interesant, îndeosebi că s-au obţinut în alte ţări rezultate pozitive în privinţa perfecţionării

Alegerea procedeului de hidroliză cu acid clorhidric concentrat, mai are avantajul că nu condiţionează amplasarea unităţii industriale pe lîngă o sursă ieftină de combustibil sau de abur şi energie electrică. Ea prezintă dezavantajul că în ţările de democraţie populară şi în U.R.S.S., perfecţionarea procesului este încă necercetată. În schimb procedeul cu acid sulfuric diluat, care este practic mult mai răspîndit în U.R.S.S., şi mai bine perfecţionat, prezintă dezavantajul că necesită acid sulfuric deficitar în ţara noastră, şi condiţionează amplasarea unităţii în apropierea unei surse ieftine de abur.

Numai după o analizare temeinică a tuturor problemelor economice de cercetare se poate trage o concluzie definitivă asupra alegerii procedeelor de hidroliză.

Posibilităţile de valorificare a deşeurilor lemnoase sau agricole sînt destul de mari. Este necesar ca planificarea cercetărilor şi experimentărilor pilot sau semiindustriale, să se facă pe baza noilor realizări şi a tehnicii avansate, spre a se obţine parametri necesari proiectării, în vederea construirii acestor industrii atît de importante pentru economia naţională.

Bibliografie

[1] *Lambiotte A.*: Continous carbonizations of wood S.I. F.I.C. process, Buletin 37 Northeaston wood utilization Commil inc., ianuarie 1952.
[2] *Sumarocov V. P.*: Himia i tehnologia perorabotki drevesnim smol. Goslesbuhizdat 1953.
[3] *Tiscenco D. V.*: Gudroanele hidrolizei lemnului şi căile sale de valorificare. Trudî instituta lesohoziaistvenih problem, Academii nauki — Latvîskoi S.S.R., 1955,8.
[4] *Ferfilov V. V.*: Puti lesohimicescovo ispolzovanoia othodov Lesozagotovok i derevoobrabotki Ghidroiiznaia i lesohimicescaia promîslennosti, 1955/5.
[5] *Sarcov V. J.*: Industria hidrolizei, vol. I—III, Goslesbunizdat 1948.
[6] *** Revista Ghidroliznaia i lesohimicescaia promîslennosti, 1-8,1955.

★

Anvelopele de silico-cauciuc cu fibre de sticlă s-au dovedit deosebit de rezistente pentru temperaturi foarte variate (de la —40°C pînă la + 260°C). Silico-cauciucul are rol de liant al fibrelor de sticlă.

*

In ultimii ani, se folosesc pe scară întinsă diferiţi radioizotopi pentru cercetări de materiale. Astfel ei sînt curent utilizaţi în unele ţări pentru determinarea grosimii foilor.

*

Cel mai mare sincro-ciclotron a fost instalat în U.R.S.S. El lucrează cu tensiuni pînă la 650 milioane volţi.

ASUPRA PREPARĂRII TERPENELOR BICICLICE POLICLORURATE, DE TIPUL TOXAFENULUI, DIN ULEIURIIE DE TEREBENTINĂ ROMINEȘTI

Prof. C. BODEA, prep. V. TĂMAȘ și *cercet. E. KOLOSY*

Este bine cunoscut că numeroase hidrocarburi policlorurate se caracterizează printr-o puternică acțiune insecticidă. In afară de γ-hexaclorciclohexan (gamexan) și de *p,p'*-diclordifeniltricloretan (DDT), care sînt produse și de către industria noastră chimică, o serie de alți derivați policlorurați sînt aplicați pe scară mare în U.R.S.S. și alte țări în combaterea diferitelor insecte dăunătoare. In literatura de specialitate mai nouă din aceste țări, se găsesc menționate, între altele, produși de clorurare a unor terpene. Se atribuie acestor derivați policlorurați acțiune insecticidă ridicată.

Cel mai cunoscut derivat policlorurat al terpenelor care se poate izola din uleiul de terebentină, este produsul numit toxafen, a cărui toxicitate, pentru anumite insecte, nu pare să rămînă în urma altor hidrocarburi policlorurate.

In literatura de specialitate nu se găsesc alte indicații asupra preparării toxafenului decît menționea că s-ar obține prin clorurarea clorhidratului de pinen, resp. a clorurii de bornil sau a camfenului și că produsul clorurat ar conține 67—69% clor [1]. Trecînd în revistă diferitele hidrocarburi clorurate folosite în combaterea dăunătorilor agricoli, N. N. Melnikov [2] arată că structura toxafenului nu a putut fi stabilită mai precis. K. Szabo [3] afirmă că toxafenul ar fi camfen tetraclorurat, ceea ce ar corespunde unui conținut în clor de 51,05%, pe cînd P. Karoly [4] arată că toxafenul ar fi camfen octoclorurat, ceea ce ar corespunde unui conținut în clor de 68,9%.

In afară de toxafen au fost recomandate ca substanțe cu efect insecticid și derivați clorurați ai altor terpene, ca de exemplu ai camforului și fenchonului [5], ai fenandrenului și dipentenei [6] etc. Au fost propuse, de asemenea amestecuri de terpene clorurate cu alte substanțe insecticide, cum este de ex. preparatul german numit Toxol, care reprezintă un amestec de camfen clorurat cu γ-hexaclorciclohexan. Găsim în literatura de specialitate menționat și uleiul de terebentină clorurat, fără precizări asupra compoziției uleiului sau a fracțiunii de ulei și a gradului de clorurare.

In timpul din urmă industria noastră chimiă produce cantități mereu sporite de ulei de terebentină din rășini de conifere. Asupra conținutului în pinen și camfen al uleiurilor de terebentină comerciale romînești nu am găsit indicații.

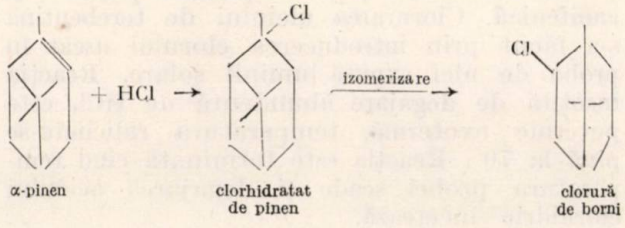
Matei și Cocea [7] au studiat proprietățile uleiurilor terpenice extrase din frunzele diferitelor conifere ce cresc la noi. Din informațiile încă nepublicate primite de la acești cercetători, rezultă că dintre uleiurile terpenice extrase din frunze de conifere, cel mai bogat în pinen este uleiul de *Pinus silvestris*. Autorii au găsit în acest ulei un conținut de cca 36% α-pinen și cantități mai mici de β-pinen (nopinen). In uleiurile din frunzele de brad și de molid cantitatea de pinen găsită este mai mică. Nu au fost studiate de către acești cercetători uleiurile de terebentină obținute în instalații industriale din rășinile colectate.

Constatăm deci lipsa unor date mai precise asupra preparării și a compoziției produsului numit toxafen, cît și asupra compoziției uleiurilor de terebentină comerciale romînești. Aceasta ne-a determinat să întreprindem cercetări asupra posibilității de preparare a unor terpene biciclice policlorurate de tipul toxafenului, din materia primă indigenă.

Cercetări experimentale

Am analizat mai întîi cîteva uleiuri și esențe de terebentină comerciale romînești, de proveniență diferită. Indicele de refracție (n_D^{20}) al uleiurilor a fost găsit variind între limitele 1,4670 și 1,4900. Esențele de terebentină, obținute din uleiurile de terebentină prin antrenare cu vapori de apă, au prezentat un indice de refracție situat între 1,4715 și 1,4720.

Esențele de terebentină au fost supuse unei distilări fracționate, în vederea stabilirii conținutului în fracțiune pinenică și camfenică. Din fracțiunea pinenică a fost preparat clorhidratul de pinen, respectiv clorura de bornil, după metoda cunoscută, prin tratare cu HCl gazos, uscat, conform :



După recristalizare din alcool, clorura de bornil a prezentat p. t. 126...128°.

Am obținut următorul randament în fracțiune pinenică, camfenică și clorură de bornil:

Fracțiune pinenică,

p.f. 154...158° (n_D^{29} 1,4700 —1,4705) 20 — 40%.

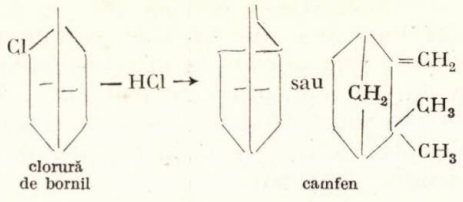
Fracțiune camfenică,

p. f. 158...162° (n_D^{20} 1,4720) 0 — 19%.

Clorură de bornil 3—18,5% din fracțiunea pinenică.

Se mai poate obține clorură de bornil și de izobornil din camfenul fracțiunii camfenice, prin tratare cu HCl gazos, uscat.

Din clorura de bornil a fost preparat camfenul, după metoda cunoscută, prin tratare cu fenolat de potasiu sau cu anilină, conform:



Clorurarea terpenelor

Pinenul, camfenul și clorura de bornil reacționează cu clorul pentru a da, după condițiile în care are loc clorurarea, produși de adiție și de substituție. In literatură sînt descrise metode de preparare a unor derivați *di*, *tri*- și *tetra*cloruraţi ai pinenului și camfenului [8]. Derivații *di* — și *tri*cloruraţi se obțin prin clorurare la temperaturi joase. Nu se găsesc menționate în literatură metode de obținerea unor derivați mai bogați în clor.

In ceea ce privește constituția derivaților cloruraţi, în majoritatea cazurilor nu s-au putut emite decît ipoteze asupra poziției ce o ocupă atomii de clor în moleculă. Numai în cazul diclorderivatului ce ia naștere prin adiția clorului la pinen, s-a putut stabili poziția 2,6 a atomilor de clor. Dovada a fost adusă prin transformarea derivatului diclorurat în triciclen prin declorurare cu sodiu metalic [9].

In vederea obținerii unor derivați cu grad mai înalt de clorurare și a studierii acțiunii lor insecticide, am supus uleiul de terebentină și produșii izolați și preparați din acesta, clorurării în diferite condiții.

A. Clorurarea uleiului de terebentină, a esenței de terebentină și a fracțiunilor pinenică și camfenică. Clorurarea uleiului de terebentină s-a făcut prin introducerea clorului uscat în proba de ulei expusă luminii solare. Reacția însoțită de degajare abundentă de HCl, este puternic exotermă, temperatura ridicîndu-se pînă la 70°. Reacția este terminată cînd temperatura probei scade și degajarea acidului clorhidric încetează.

Acidul clorhidric și clorul liber au fost îndepărtați din uleiul clorurat prin barbotarea unui curent de metan.

Esența de terebentină a fost supusă clorurării în condiții identice ca și uleiul, fenomenele însoțitoare fiind aceleași.

Tot astfel a fost clorurată și fracțiunea pinenică și cea camfenică, cît și un amestec de volume egale fracțiune pinenică și camfenică.

B. Clorurarea clorurii de bornil și a camfenului. Clorura de bornil și camfenul au fost cloruraţi în solvenți diferiți și anume în acid acetic glacial și în tetraclorură de carbon, la lumină solară cu și fără catalizatori și la întuneric cu catalizatori.

a) *Clorurarea clorurii de bornil și a camfenului în acid acetic glacial.* O soluție 25% clorură de bornil (p.t. 126 ... 128°) în acid acetic glacial a fost clorurată la lumină solară pînă la încetarea degajării de HCl. In timpul clorurării temperatura soluției s-a ridicat la 60 ... 70°.

După îndepărtarea acidului clorhidric și a clorului liber prin barbotare de metan, soluția a fost turnată într-un volum de 6—8 ori mai mare de apă. Produsul clorurat, precipitat sub forma unei mase albe, a fost filtrat, reprecipitat din alcool și recristalizat tot din alcool.

b) *Clorurarea clorurii de bornil și a camfenului în tetraclorură de carbon.* Soluții 25% clorură de bornil și de camfen (p.t. 43°) în CCl_4, au fost clorurate la lumina solară, pînă la încetarea degajării de HCl. Temperatura soluției se ridică în timpul clorurării numai pînă la 30 ... 40°. După terminarea clorurării solventul a fost îndepărtat prin distilare pe baia de apă și reziduul reluat cu un volum de 5—6 ori mai mare de alcool. Prin concentrarea soluției alcoolice, produsele clorurate se obțin sub forma unei mase albe.

c) *Clorurarea clorurii de bornil în tetraclorură de carbon în prezență de catalizatori.* O soluție de aceeași concentrație ca mai sus, de clorură de bornil în CCl_4 la care s-au adăugat cantități mici de Cl_3Fe (0,2—0,5%), a fost clorurată la lumina solară. O altă probă la care s-au adăugat și cantități mici de iod (0,1—0,3%), a fost clorurată la întuneric. După clorurarea pînă la încetarea degajării de HCl și eliminarea acidului clorhidric și a clorului liber, catalizatorii au fost îndepărtați prin metode de separare uzuale și produsele clorurate prelucrate ca la punctul *b*.

Toate produsele de clorurare ale clorurii de bornil și ale camfenului, obținute în condițiile de clorurare arătate la punctele *a*, *b* și *c*, se prezintă după recristalizarea lor din alcool sub forma unei mase albe, unsuroase la pipăit, formată din cristale mici, aciculare. Produsele sînt slab volatile și au miros ușor de camfor. Aceste caracteristici rămîn neschimbate chiar după recristalizări repetate. Produsele nu au

puncte de topire nete, ci intervale de topire, care sînt trecute în tabela 1.

Tabela 1

Produsul clorurat (la lumina solară), obținut din :	P. t. °C	Clor %
Fracțiune pinenică		50,03
Fracțiune camfenică		49,20
Amestec de fracțiune pinenică și camfenică (părți egale)		47,86
Clorură de bornil :		
în CH_3COOH	120...128	57,40
în CCl_4	172...175	66,38
în $CCl_4 + Cl_3Fe$	163...167	65,30
în $CCl_4 + Cl_3Fe + J_2$ (la întuneric)	137...140	51,23
Camfen :		
în CH_3COOH	173...176	51,30
în CCl_4	106...108	57,30
Toxafen, produs german Merck	88...96	65,04

In mulți solvenți organici, ca benzen, acetonă, eter etilic, tetraclorură de carbon și cloroform, produsele sînt ușor solubile. In alcool etilic și metilic solubilitatea lor este mai scăzută. La evaporarea soluțiilor eterice, produsele clorurate se volatilizează împreună cu eterul.

Conținutul în clor al produselor clorurate a fost determinat după metoda Stepanov-Decambre [10], prin declorurare cu sodiu metalic în mediu de alcool izomilic și titrare după Volhardt. Determinările executate asupra produșilor ce au fost clorurați în aceleași condiții, variază întreolaltă cu 1—1,5%. In tabela 1 sînt redate valorile medii ale acestor determinări. Intrucît uleiurile și esențele de terebentină nu prezintă după cum se va arăta mai jos, decît o slabă acțiune insecticidă, ele nu au fost trecute în tabelă.

A fost analizat și un preparat Toxafen, de proveniență germană (Merck).

In tabela 2 se găsesc înscrise valorile calculate pentru derivații clorurați ai pinenului sau camfenului, cu 3—8 atomi de clor în moleculă.

După cum rezultă din cele două tabele produsele obținute prin clorurarea fracțiunilor pinenice și camfenice, cît și a amestecului din aceste fracțiuni, se situează între un produs tri și tetraclorurat. Clorura de bornil clorurată la întuneric în prezență de catalizator și camfenul clorurat în CH_3COOH, corespund unor produse tetraclorurate. Clorura de bornil clorurată în CH_3COOH și camfenul clorurat în CCl_4 corespund unor produse pentaclorurate, iar clorura de bornil clorurată în CCl_4 la lumină solară, corespunde ca și toxafenul de proveniență germană, unui produs heptaclorurat.

Se constată în general că prin clorurare în CCl_4 se obține o clorurare mai avansată decît prin clorurare în CH_3COOH, și că clorurarea clorurii de bornil duce la derivați mai bogați în clor decît clorurarea în aceleași condiții a camfenului.

Produsul cel mai bogat în clor s-a obținut prin clorurarea clorurii de bornil în CCl_4 la lumină solară.

In ceea ce privește poziția ocupată de atomii de clor în moleculă nu se pot face precizări. Lămurirea acestor poziții ar necesita studii speciale de lungă durată.

Derivați clorurați ai pinenului sau camfenului

Tabela 2

Gradul de clorurare	3 Cl	4 Cl	5 Cl	6 Cl	7 Cl	8 Cl
Cl% calculat	44,06	41,05	57,12	61,69	65,70	68,90

Cercetarea efectului insecticid

Stabilirea exactă a efectului insecticid al produselor clorurate nu se poate face fără cercetări mai îndelungate de laborator și de teren, care sînt încă în curs de executare. Metoda de lucru folosită și rezultatele definitive obținute vor fi comunicate în altă parte.

Ne mărginim aci la o scurtă prezentare a principalelor rezultate obținute în încercările biologice de laborator.

Acțiunea insecticidă a fost experimentată pe mai multe specii de insecte, în toate cazurile în comparație cu lindanul. In aceste experiențe comparative s-a lucrat cu lindanul într-o concecentrație în care acest produs este aplicat în practică la combaterea insectei respective.

S-a constatat că derivații policlorurați cercetați sînt în primul rînd insecticide de ingestie, ceea ce corespunde cu rezultate găsite în literatură.

Dintre derivații clorurați înscriși în tabela 1, fracțiunea pinenică, clorura de bornil și camfenul clorurate s-au dovedit a fi insecticide foarte bune.

Fracțiunea pinenică clorurată a avut efect tot atît de rapid și sigur ca și lindanul în cazul insectei *Gryllotalpa vulgaris*, atît la indivizi tineri, cît și la adulți (mortalitate 100% după 24 resp. 48 ore). Același efect s-a constatat

și la *Hyphantria cunea*, larve (mortalitate 100%). Acțiunea a fost sigură, dar mai lentă decît cea a lindanului, la *Eurydema ornata* (mortalitate 95%) și mai slabă la *Calandra granaria* (mortalitate 60,5%).

Clorura de bornil și camfenul clorurate la lumină solară în CCl_4, cu și fără catalizatori, au fost experimentate pînă în prezent numai la două specii de insecte și anume la *Calandra granaria* și la *Eurydema ornata*. La *Calandra granaria* acțiunea a fost cercetată prin două metode, pentru a putea urmări la aceeași insectă efectul de contact și de ingestie. In cazul primei metode, prin care s-a urmărit efectul de contact, rezultatele au fost slabe, pe cînd în cazul acțiunii prin ingestie mortalitatea a fost de 100%. In comparație cu lindanul efectul este însă mai lent. O mortalitate de 100% s-a înregistrat și față de *Eurydema ornata*.

Concluzii

Din cercetările efectuate putem trage următoarele concluzii:

Uleiurile, respectiv esențele de terebentină, ce se pot obține din rășinile coniferelor ce cresc în țară noastră, conțin o cantitate suficient de mare de fracțiune pinenică, care poate fi utilizată pentru prepararea, prin clorurare, a unor insecticide cu acțiune biologică ridicată.

Fracțiunea pinenică clorurată, clorura de bornil și camfenul clorurate în CCl_4, sînt insecticide în primul rînd de ingestie, care prezintă față de anumite insecte o eficacitate tot atît de mare ca și lindanul, situîndu-se astfel printre derivații policlorurați cu mare acțiune insecticidă. Ei pot fi folosiți singuri sau în amestec cu alte substanțe insecticide.

Pentru a cunoaște cantitatea exactă de fracțiune pinenică ce se poate obtine prin distilare fracționată din esențele de terebentină, este necesar să se studieze condițiile de recoltare ale rășinilor și să se analizeze toate uleiurile de terebentină produse de diferitele fabrici.

Trebuie studiată, de asemenea, posibilitatea de obținere a pinenului în instalații industriale, din frunzele de conifere, care constituie un deșeu nevalorificat al exploatărilor forestiere.

Deoarece camfenul clorurat nu a arătat, în experiențele biologice preliminare, o acțiune insecticidă mai ridicată decît fracțiunea pinenică și clorura de bornil clorurate, folosirea acestora din urmă și în special a fracțiunii pinenice clorurate, este mult mai economică. Aceasta din cauză că esențele de terebentină ce se obțin din rășinile sau din frunzele coniferelor noastre sînt sărace în camfen, iar prepararea camfenului din clorură de bornil necesită un procedeu de fabricație în plus.

După separarea fracțiunii pinenice din esența de terebentină, restul fracțiunilor pot fi utilizate în alte scopuri.

Intrucît toate materiile prime necesare preparării derivaților policlorurați arătați sînt disponibile în țară și întrucît procedeele de fabricație sînt simple, iar produsele rezultate prezintă o acțiune insecticidă ridicată, credem că putem recomanda prepararea lor pe scară industrială.

Bibliografie

[1] *Ott E.*: Chem. Eng. News *28* 1994, 1950
[2] *Melnikov N. N.*: J. Priklad. Him., *6*, 557, 1954
[3] *Szabo K.*: Magy. Kém. Kap. *10*, 313, 1954.
[4] *Petrich K.*: Magy. Kém. Lap. *7*, 7, 1955.
[5] *** Patent S.U.A. Chem. Abstr. *48*, 2977, 1954.
[6] *** : Patent engl. Chem. Zentbl. *6*, 1361,1955
[7] *Matei I.* și *Cocea E.*: Bul. Polit. Gh. Asachi *3* , 416 1948.
[8] *Semmler F. W.*: *B*, *35*, 1020 1902, Aschan O.: Bull soc. chim. F. *30*, 1541,1921.
[9] *Aschan O.*: B. *61*, 40,1928.
[10] *Decambre I.*: Bull. Soc. chem. F. *7—8*, 896, 1948.

★

Recent s-a folosit un spectrometru de masă pentru analiza de uleiuri minerale. S-a dovedit că uleiurile minerale avînd componenți cu greutăți moleculare pînă la 1000, pot fi analizate într-un timp uimitor de scurt. De exemplu: pentru analiza unui ulei cu 25 componenți sînt necesare 8—10 minute, ceea ce înseamnă că în 8 ore se pot efectua 60 analize.

METODĂ NOUĂ, RAPIDĂ ŞI PRECISĂ, PENTRU DOZAREA GRAVIMETRICĂ A BERILIULUI*)

Conf. dr. TH. I. PIRTEA

Marea importanţă tehnică pe care o prezintă azi beriliul, fiind foarte mult utilizat, atît pentru obţinerea unor aliaje şi oţeluri speciale, cît şi în industria ceramică şi a sticlei a condus la numeroase cercetări pentru stabilirea unor metode cît mai bune pentru dozarea acestui element.

Deşi rezultatele acestor cercetări au fost satisfăcătoare, şi au adus contribuţii însemnate, totuşi problema dozării beriliului nu a fost încă definitiv rezolvată.

Pentru dozarea beriliului se cunosc astăzi numeroase metode, gravimetrice, volumetrice, colorimetrice, polarografice şi spectrale.

O mare parte din metodele gravimetrice se bazează pe precipitarea beriliului sub formă de hidroxid de beriliu $Be(OH)_2$, fie cu hidroxid de amoniu, sulfură de amoniu, hexametilentetramină, etilamină, etc, fie cu amestecuri tampon, iodat-iodură de potasiu, azotit de amoniu, metode asemănătoare cu acelea utilizate pentru precipitarea şi dozarea aluminiului şi cromului

În toate aceste cazuri, beriliul precipitat sub formă de hidroxid de beriliu, este transformat, prin calcinare, în oxid de beriliu BeO, care se cîntăreşte sub această formă.

O altă parte dintre metodele gravimetrice utilizează ca reactivi precipitanţi, taninul, acidul selenios, carbonatul de guanidină, carbonatul de hidrazină, mercaptobenztiazolul.

Deoarece combinaţiile obţinute cu aceşti reactivi nu au o compoziţie unitară, nu pot fi utilizate pentru dozarea beriliului prin cîntărirea lor directă, după o prealabilă uscare, ci este necesar să fie calcinate şi transformate tot în oxid de beriliu.

În sfîrşit, menţionăm metoda de dozare sub formă de sulfat de beriliu $BeSO_4$ şi metoda de dozare sub formă de pirofosfat de beriliu $Be_2P_2O_7$.

Atît metodele care se bazează pe precipitarea beriliului sub formă de $Be(OH)_2$ [1], [2], [3], [4], [5], [6], cît şi acelea care utilizează taninul [7], acidul selenios [8], prezintă mari dificultăţi, din cauză că precipitatele sînt voluminoase, au mare putere de adsorbţie, se filtrează şi se spală greu. De aceea, necesită şi mult timp de lucru.

Metodele care se bazează pe precipitarea cu carbonat de guanidină [9], carbonat de hidrazină [10] sau de dozare sub formă de sulfat de beriliu [11] sau pirofosfat de beriliu [12], [13], prezintă, de asemenea, multe dezavantaje, necesitînd, totodată şi foarte mult timp de lucru.

Metoda care foloseşte mercaptobenztiazolul (sub formă de sare de sodiu) ca reactiv precipitant, prezintă mai multe avantaje faţă de toate celelalte metode cunoscute pînă în prezent [14].

Într-adevăr, deşi precipitatul obţinut cu acest reactiv nu are o compoziţie perfect unitară şi prin urmare, nu poate fi cîntărit direct sub forma de sare de beriliu a mercaptobenztiazolului, totuşi, comparativ, metoda prezintă multe avantaje, deoarece ionii de beriliu precipită complet, imediat, la temperatura camerei sub forma unui precipitat alb, cristalin, care se filtrează imediat, se spală uşor şi nu are mare putere de adsorbţie.

Metoda poate fi, deasemenea, utilizată şi în cazul cînd beriliul se află în prezenţa ionilor alcalini, NH_4^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, etc.

* * *

Multe din dificultăţile întîmpinate pentru instituirea unei metode bune pentru dozarea gravimetrică a beriliului, sub forma unei combinaţii unitare, stabile, se datoresc proprietăţilor amfotere ale acestui element, care formează uşor berilaţi solubili, precum şi tendinţei accentuate a sărurilor lui de a hidroliza uşor în soluţie, proprietăţi foarte asemănătoare cu acelea ale aluminiului şi sărurilor lui. Din această cauză, ionii de beriliu se găsesc întotdeauna hidrolizaţi în mare măsură, în condiţiile obişnuite ale unei analize şi nu pot forma, prin urmare, combinaţii unitare şi stabile.

De aceea, ţinînd seama, sub acest aspect, de proprietăţile acestui element, s-a încercat, în prezenta lucrare, să se utilizeze pentru dozarea beriliului, o combinaţie în care beriliul să intre, iniţial, în constituţia unui ion complex stabil şi care apoi să poată fi combinat cu un alt ion complex stabil, aşa încît să se poată obţine o combinaţie cu ambii ioni complecşi, stabilă, cristalină şi care să poată fi cîntărită direct sub această formă,după o prealabilă spălare cu alcool, eter şi uscare în exicatorul de vid.

După mai multe încercări, cu diferiţi ioni complecşi ai beriliului, au fost făcute încercări şi cu ionul complex rezultat prin tratarea ionilor de beriliu cu un exces dintr-o soluţie

*) Comunicată în sesiunea ştiinţifică din 22—24 martie 1956, a Universităţii „C. I. Parhon", Bucureşti.

concentrată de carbonat de amoniu. Tratînd apoi, combinația complexă solubilă a beriliului, obținută astfel, cu o soluție concentrată de clorohexamină de cobalt $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ se constată că se formează un precipitat cristalin, de culoare galbenă, foarte insolubil, ușor de filtrat și de spălat și care poate fi uscat ușor în exicatorul de vid, după o prealabilă spălare cu alcool și eter absolut.

Combinația complexă obținută astfel permite o dozare gravimetrică rapidă și precisă a beriliului. Dat fiind greutatea moleculară mare a combinației obținute — 440 — corespunzătoare unei formule brute $[(H_2O)_2Be_2(CO_3)_2(OH)_3].[Co(NH_3)_6].3H_2O$ și greutatea atomică mică a beriliului — 9,02 —beriliul intră în această combinație într-o proporție de numai 4,10%.

Modul de lucru. Soluția neutră sau slab acidă care conține ionii de beriliu, adusă la un volum de 5 cm^3 — 50 cm^3, este tratată, la temperatura camerii, puțin cîte puțin sau mai bine *dintr-odată*, cu un exces dintr-o soluție concentrată de carbonat de amoniu. (Pentru a nu mări mult volumul de lichid se poate adăuga chiar carbonat de amoniu solid, dar mojarat). Se formează astfel, la început, carbonatul bazic de beriliu, care apoi prin agitare cu o baghetă de sticlă și prin adăugare a unui exces de carbonat de amoniu, se redizolvă.

După perfecta limpezire a soluției, care poate avea loc după adăugarea de 2 g — 10 g de carbonat de amoniu, în funcție de cantitatea de beriliu aflată în soluție, se adaugă o soluție apoasă, saturată la temperatura obișnuită, de $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. Imediat se formează un precipitat cristalin de culoare galbenă, care se depune repede pe fundul paharului. După 5 — 10 minute precipitarea este completă și se poate filtra printr-un creuzet filtrant de porțelan A_3 sau de sticlă JG_3.

Precipitatul se spală cu 100 — 200 cm^3 dintr-o soluție care conține 2 grame $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ la litru de apă distilată. Pentru îndepărtarea excesului de reactiv se spală apoi de 4—5 ori cu cîte 2—4 cm^3 dintr-o soluție care conține 60 cm^3 alcool, 40 cm^3 apă distilată și 1 cm^3 soluție de hexamină 2%. Se trage bine la trompa de apă și apoi se spală de 2—3 ori cu cîte 2—3 cm_3 alcool absolut și de 3—4 ori cu cîte 3—4 cm^3 de eter absolut. În urmă se usucă în exicatorul de vid, timp de 10—15 minute și se cîntărește imediat. Factorul de transformare este 0,0410.

Observații. 1. Dacă în soluția care conține ionii de beriliu se adaugă dintr-odată carbonatul de amoniu în stare solidă, dar mojarat, în cantitate de 2—5 grame, sau, corespunzător, o soluție concentrată de carbonat de amoniu, atunci solubilizarea carbonatului bazic de beriliu se face imediat și chiar nici nu se surprinde formarea lui. Dacă, în schimb, carbonatul de amoniu se adaugă puțin cîte puțin, atunci solubilizarea carbonatului bazic se face mai greu și necesită un timp de 10—15 minute, pînă ce se obține o soluție perfect limpede. Probabil, datorită unui fenomen de îmbătrînire a precipitatului. În orice caz, este necesar un exces de $(NH_4)_2CO_3$.

2. Pentru a se obține cristale și mai mari decît se obțin în mod obișnuit, se recomandă ca precipitarea să fie făcută adăugînd la început numai 2—3 picături din soluția reactiv și numai după o slabă agitare și o așteptare de 1—2 minute, să se adauge și restul de reactiv, în exces, pînă ce soluția de deasupra precipitatului se colorează intens în galben.

3. Metoda poate fi utilizată exact în aceleași condiții și în cazul cînd beriliul se găsește, în soluția de analizat, sub formă de hidroxid de beriliu, deoarece și acesta se dizolvă într-un exces de carbonat de amoniu, cu formarea aceluiași ion complex de beriliu.

În tabela 1 și tabela 2 sînt arătate rezultatele obținute :

Tabela 1

Nr. analizei	Soluție Be $(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ cm^3	$[(H_2O)_2Be_2(CO_3)_2(OH)_3].[Co(NH_3)_6] \cdot 3H_2O$ cîntărit g	Be conținut în soluție g	Be găsit g	Dif mg
1	20	0,6980	$0,0286^2$	$0,0286^2$	—
2	20	0,6984	—	$0,0286^3$	+ 0,01
3	25	0,8727	$0,0357^7$	$0,0357^8$	+ 0,01
4	25	0,8720	—	$0,0357^5$	— 0,02
5	30	1,0471	$0,0429^3$	$0,0429^3$	—
6	30	1,0480	—	$0,0429^6$	+ 0,03
7	35	1,2218	$0,0500^{85}$	$0,0500^{90}$	—
8	35	1,2215	—	$0,0500^{81}$	—
9	40	1,3960	$0,0572^4$	$0,0572^4$	—
10	45	1,5708	$0,0643^9$	$0,0644^0$	+ 0,01
11	50	1,7448	$0,0715^5$	$0,0715^4$	— 0,01

1 cm^3 soluție de Be $(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ conține 0,001431 g Be.

Tabela 2

Nr. analizei	Soluție de Be$(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ cm^3	$[(H_2O)_2Be_2(CO_3)_2(OH)_3].[Co(NH_3)_6] \cdot 3H_2O$ cîntărit g	Be conținut în soluție g	Be găsit g	Dif. mg
1	20	0,4292	$0,0175^{92}$	$0,0175^{97}$	+0,005
2	20	0,4290	—	$0,0175^{89}$	—0,003
3	15	0,3217	$0,131^{94}$	$0,0131^{90}$	—0,004
4	10	0,2146	$0,0087^{96}$	$0,0087^{98}$	+0,002
5	7,5	0,1610	$0,0065^{97}$	$0,0066^{01}$	+0,004
6	5	0,1073	$0,0043^{98}$	$0,0043^{98}$	—
7	5	0,1075	—	$0,0044^{07}$	+0,009
8	3	0,0643	$0,0026^{39}$	$0,0026^{38}$	—0,001
9	2	0,0429	$0,0017^{59}$	$0,0017^{58}$	—0,001
10	2	0,0430	—	$0,0017^{63}$	+0,004
11	1	0,0214	$0,0008^{80}$	$0,0008^{77}$	—0,003
12	1	0,0217	—	$0,0008^{89}$	+0,009

1 cm^3 soluție de Be $(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ conține 0,0008796 g Be.

Din rezultatele obținute se constată că metoda este foarte bună. În mod practic, rezultatele sînt fără nici o diferență, chiar pentru cantități foarte mici. (Rezultatele arătate mai sus s-au obținut lucrîndu-se cu balanța analitică obișnuită).

Separarea și dozarea beriliului în prezența fierului. Separarea și dozarea beriliului cînd se găsește în prezența altor elemente prezintă o importanță deosebită, mai ales în ceea ce privește separarea lui de fier și de aluminiu, cu acest din urmă element asemînându-se foarte mult în proprietăți.

În lucrarea de față, se arată că metoda propusă poate fi folosită și pentru dozarea beriliului cînd se găsește în prezența fierului.

În acest caz, fierul este „mascat" cu tartrat de sodiu și potasiu (sare Seignette.)

Pentru aceasta, în soluția de analizat care conține ionii de beriliu la un volum mic, se adaugă 1—2 grame sare Seignette, pentru mascarea fierului. În urmă se adaugă 5—6 cm^3 de amoniac concentrat și se încălzește la fierbere. Prin fierbere, ionii de beriliu, complexați mai slab, se pun în libertate și formează hidroxid de beriliu, pe cînd fierul rămîne în soluție. În urmă se răcește soluția pînă la temperatura obișnuită și se adaugă carbonat de amoniu în exces, pînă la completa dizolvare a hidroxidului de beriliu. Cînd soluția s-a limpezit complet, se precipită cu o soluție concentrată de $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ și se lucrează mai departe, așa cum s-a arătat mai înainte.

În tabela 3 se arată cîteva din rezultatele obținute prin această metodă pentru dozarea beriliului în prezența fierului.

Tabela 3

Nr. analizei	Luat cm^3	$[(H_2O)_2Be_2(CO_3)_2(OH)_3]\cdot[Co(NH_3)_6]\cdot 3H_2O$ cîntărit g	Be conținut g	Be găsit g	Dif. mg
1	$Be(NO_3)_2$ 10 $FeCl_3$ 10	0,2147	0,0088	0,0088	—
2	— 10 — 5	0,2144	—	0,0088	—
3	— 5 — 10	0,1074	0,0044	0,0044	—
4	— 5 — 5	0,1076	—	0,0044	—
5	— 5 — 2	0,1073	—	0,0044	—

1 cm^3 soluție de $Be(NO_3)_2\cdot 4H_2O$ conține 0,0008796 g Be; 1 cm^3 soluție de $FeCl_3\cdot 6H_2O$ conține 0,003560 g Fe.

Din rezultatele obținute se constată că metoda poate fi folosită și în cazul cînd beriliul se găsește în prezența fierului

Metoda va fi extinsă pentru dozarea beriliului cînd se găsește în prezența aluminiului și a altor elemente. De asemenea, principiul metodei va fi folosit și pentru dozarea toriului, etc. Cercetările sînt în curs.

Concluzii

1. Metoda propusă pentru dozarea beriliului prin cîntărirea directă a combinației complexe $[(H_2O)_2Be_2(CO_3)_2(OH)_3][Co(NH_3)_6]\cdot 3\,H_2O$ după o prealabilă spălare cu alcool, eter și uscare în exicatorul de vid, conduce la rezultate foarte bune.

2. Metoda este simplă, ușor de executat și necesită foarte puțin timp de lucru, numai 40—50 minute, fiind cea mai rapidă dintre toate metodele gravimetrice cunoscute pînă în prezent, pentru dozarea beriliului.

3. Metoda poate fi utilizată și atunci cînd beriliul se află în prezența metalelor alcaline și a fierului.

4. Metoda folosește reactivi obișnuiți și ieftini. Clorohexamina de cobalt $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ se obține foarte ușor și cu randament mare, prin metoda W. Biltz [15], [16].

Bibliografie

[1] *Bleyer B.* u. *Boshart K.*: Z. anal. Chem., 1912, t. 51, p. 748.
[2] *Moser L.* u. *Singer J.*: Z. anal. Chem., 1929, t. 76 p. 174.
[3] *Britton H. T. St.*: Journ. of. Chem. Soc. 1925, t. 127, p. 2110; Idem, 1926, p. 125; C. 1926, I, p. 735.
[4] *Moser L.* u. *Iranyi E.*: Mh. f. Chem., 1922, t. 43, p. 673 și 679; Z. anal. Chem., 1924, t. 64, p. 444.
[5] *Akiyama T.*: C. 1937, II, p. 444.
[6] *Akiyama T.* u. *Mine Y.*: Journ. Soc. Japan, 1940, t. 60, p. 309; C.A., 1940 p. 7206.
[7] *Moser L.* u. *Singer J.*: Mh. f. Chem., 1927, t. 4, 8 p. 677, 681; Z. anal. Chem., 1932, t. 89, p. 346 și 1933, p. 288.
[8] *Kota Jan*: Chem. Listy Vedu Prûmysl, 1933, t. 27, p. 79; 100, 128, 150, 194; C. 1933, II, p. 254.
[9] *Jilek Ant.* u. *Kota Jan*: Z. anal. Chem., 1931, t. 87, p. 422.
[10] *Jilek Ant.* et *Kota Jan*: Collect. Trav. Chim. Tchecoslovaquie, 1930, t. 2, p. 571; C. 1931, I, p. 320.
[11] *Čupr V.*: Z. anal. Chem., 1929, t. 76, p. 173—187.
[12] *Ruff O.* u. *Stephan E.*: Z. anorg. Chem., 1930, t. 185, p. 217; Z. anal. Chem. 1931, t. 83, p. 385.
[13] *Čupr V.*: Z. anal. Chem., 1929, t. 76, p. 187.
[14] *Spacu G.* și *Pirtea Th. I.*: Bul. Ştiinţ., Secţia Ştiinţe tehnice și chimice, Acade. R.P.R. 1951, t. III. nr. 2—4
[15] *Biltz W.*: Z. anorg. Chem., 1913, t. 83, p. 177.
[16] *Biltz H.* u. *Biltz W.*: Übungsbeispiele aus der unorganischen Experimentalchemie, 2 Auflage, 1913, S. 166.

★

Flacoanele de sticlă tratate în exterior cu siliconi s-au dovedit a fi cu mult mai rezistente la frecări, loviri și chiar spargeri, decît sticlele netratate.

DETERMINAREA METALELOR ALCALINE: Na - Cs, K—Cs (FĂRĂ SEPARĂRI CHIMICE PREALABILE) PRIN METODA POLAROGRAFICĂ DERIVATĂ *)

Conf. Dr. A DUCA și N. BURULEANU

Din practica polarografică (obișnuită), se cunoaște că pentru a se putea determina concomitent doi componenți din aceeași soluție de bază, este necesară o diferență a potențialelor de reducere de cel puțin 0,20 V.

Prin metoda polarografică derivată [3] se pot determina concomitent componenții care prezintă o diferență a potențialelor de reducere de numai 0,1 V.

După Heyrovsky și Ilkovici [1] potențialele jumătății treptelor metalelor alcaline, în hidroxid sau clorură de tetrametilamoniu, au următoarele valori:

$Li^+ = -2{,}31$ V; $Na^+ = -2{,}15$ V; $K^+ = -2{,}17$ V;

$Rb^+ = -2{,}07$ V; $C^+ = -2{,}13$ V.

Din aceste valori se poate observa că determinarea metalelor alcaline: Na-Cs, K-Cs nu este posibilă nici prin metoda polarografică derivată.

În continuarea studiului de aplicabilitate a metodei polarografice derivată [3] s-a studiat

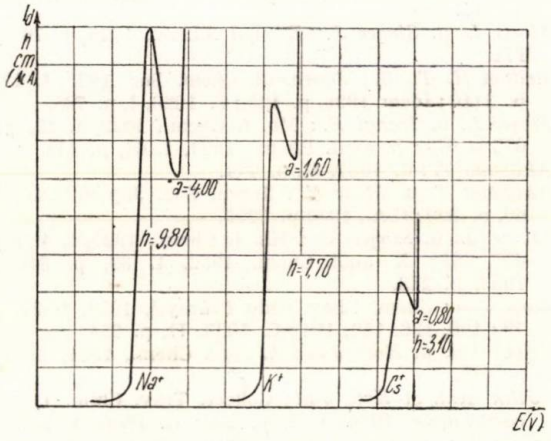


Fig. 1. Curbe polarografice derivate pentru aceleași cantități (0,230 mg) $Na^+ - K^+ - Cs^+$.

posibilitatea de determinare a metalelor alcaline Na-Cs, K-Cs, în condiții analoage determinării Na-K [4].

Din cauza coeficienților de difuziune diferiți, pentru aceleași cantități de Na^+, K^+ și Ca^+, se obțin trepte polarografice derivate cu înălțimi (h) și adîncimi (a) diferite.

În fig. 1 sînt date treptele polarografice derivate pentru 0,230 mg Na^+, K^+ și Cs^+.

Dacă inițial se trasează curbele etalon pentru Na^+, K^+ și Cs^+, în aceleași limite de concentrații (0,115 — 0,345 mg) din relația dintre înălțimea (h) și adîncimea (a) a unei trepte polarografice derivate, se poate determina suma și procentul celor doi componenți alcalini, dintr-un amestec printr-o singură determinare, fără separări chimice prealabile.

Tabela 1

$Ac = 4{,}0$ V; $S = 1/10$, timp de picurare = 21 pic/min (în H_2O distilată) $t = 30°C$, volum final = 3,0 ml; soluție de bază LiOH n

Alcaline		h	a
0,01n	mg	cm	cm
NaCl	0,115	5,60	1,80
	0,230	9,80	4,00
	0,345	13,50	6,10
KCl	0,115	4,60	0,50
	0,230	7,70	1,60
	0,345	10,10	2,90
CsCl	0,115	1,80	0,20
	0,230	3,10	0,80
	0,345	4,20	1,30

În tabela 1 se dau valorile înălțimilor și a adîncimilor treptelor corespunzătoare cantităților diferite de NaCl, KCl și Cs Cl (0,115 — 0,345 mg) pentru trasarea curbelor etalon.

Din această tabelă putem observa diferențele minime și maxime, pentru aceleași cantități de metale alcaline:

a) *Diferențele minime* (pentru 0,115 mg)

$(h_{Na} - h_K) = 1{,}00$ cm $\quad (a_{Na} - a_K) = 1{,}30$ cm

$(h_{Na} - h_{Cs}) = 3{,}80$ cm $\quad (a_{Na} - a_{Cs}) = 1{,}60$ cm

$(h_K - h_{Cs}) = 2{,}80$ cm $\quad (a_K - a_{Cs}) = 0{,}30$ cm

b) *Diferențele maxime* (pentru 0,345 mg)

$(h_{Na} - h_K) = 3{,}40$ cm $\quad (a_{Na} - a_K) = 3{,}20$ cm

$(h_{Na} - h_{Cs}) = 9{,}30$ cm $\quad (a_{Na} - a_{Cs}) = 4{,}80$ cm

$(h_K - h_{Cs}) = 5{,}90$ cm $\quad (a_K - a_{Cs} = 1{,}60$ cm

Se observă că odată cu creșterea cantităților de metale alcaline, crește și diferența dintre

*) Prezenta lucrare a fost executată în cadrul cercului științific studențesc, de la catedra de chimie anorganică și analitică a Universității „Dr. V. Babeș" Cluj, în anul 1954, către tov. *Buruleanu Nicolae* (student an IV) sub conducerea tov. Conf. dr. *A. Duca*.

DETERMINAREA METALELOR ALCALINE: Na - Cs, K—Cs (FĂRĂ SEPARĂRI CHIMICE PREALABILE) PRIN METODA POLAROGRAFICĂ DERIVATĂ *)

Conf. Dr. A DUCA și N. BURULEANU

Din practica polarografică (obișnuită), se cunoaște că pentru a se putea determina concomitent doi componenți din aceeași soluție de bază, este necesară o diferență a potențialelor de reducere de cel puțin 0,20 V.

Prin metoda polarografică derivată [3] se pot determina concomitent componenții care prezintă o diferență a potențialelor de reducere de numai 0,1 V.

După Heyrovsky și Ilkovici [1] potențialele jumătății treptelor metalelor alcaline, în hidroxid sau clorură de tetrametilamoniu, au următoarele valori:

$Li^+ = -2{,}31$ V; $Na^+ = -2{,}15$ V; $K^+ = -2{,}17$ V;

$Rb^+ = -2{,}07$ V; $C^+ = -2{,}13$ V.

Din aceste valori se poate observa că determinarea metalelor alcaline: Na-Cs, K-Cs nu este posibilă nici prin metoda polarografică derivată.

În continuarea studiului de aplicabilitate a metodei polarografice derivată [3] s-a studiat

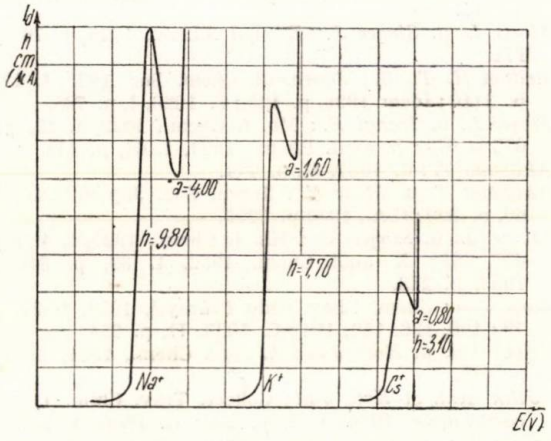


Fig. 1. Curbe polarografice derivate pentru aceleași cantități (0,230 mg) $Na^+ - K^+ - Cs^+$.

posibilitatea de determinare a metalelor alcaline Na-Cs, K-Cs, în condiții analoage determinării Na-K [4].

Din cauza coeficienților de difuziune diferiți, pentru aceleași cantități de Na^+, K^+ și Ca^+, se obțin trepte polarografice derivate cu înălțimi (h) și adîncimi (a) diferite.

În fig. 1 sînt date treptele polarografice derivate pentru 0,230 mg Na^+, K^+ și Cs^+.

Dacă inițial se trasează curbele etalon pentru Na^+, K^+ și Cs^+, în aceleași limite de concentrații (0,115 — 0,345 mg) din relația dintre înălțimea (h) și adîncimea (a) a unei trepte polarografice derivate, se poate determina suma și procentul celor doi componenți alcalini, dintr-un amestec printr-o singură determinare, fără separări chimice prealabile.

Tabela 1

$Ac = 4{,}0$ V; $S = 1/10$, timp de picurare = 21 pic/min (în H_2O distilată) $t = 30°C$, volum final = 3,0 ml; soluție de bază LiOH n

Alcaline		h	a
0,01n	mg	cm	cm
NaCl	0,115	5,60	1,80
	0,230	9,80	4,00
	0,345	13,50	6,10
KCl	0,115	4,60	0,50
	0,230	7,70	1,60
	0,345	10,10	2,90
CsCl	0,115	1,80	0,20
	0,230	3,10	0,80
	0,345	4,20	1,30

În tabela 1 se dau valorile înălțimilor și a adîncimilor treptelor corespunzătoare cantităților diferite de NaCl, KCl și Cs Cl (0,115 — 0,345 mg) pentru trasarea curbelor etalon.

Din această tabelă putem observa diferențele minime și maxime, pentru aceleași cantități de metale alcaline:

a) *Diferențele minime* (pentru 0,115 mg)

$(h_{Na} - h_K) = 1{,}00$ cm $\quad (a_{Na} - a_K) = 1{,}30$ cm

$(h_{Na} - h_{Cs}) = 3{,}80$ cm $\quad (a_{Na} - a_{Cs}) = 1{,}60$ cm

$(h_K - h_{Cs}) = 2{,}80$ cm $\quad (a_K - a_{Cs}) = 0{,}30$ cm

b) *Diferențele maxime* (pentru 0,345 mg)

$(h_{Na} - h_K) = 3{,}40$ cm $\quad (a_{Na} - a_K) = 3{,}20$ cm

$(h_{Na} - h_{Cs}) = 9{,}30$ cm $\quad (a_{Na} - a_{Cs}) = 4{,}80$ cm

$(h_K - h_{Cs}) = 5{,}90$ cm $\quad (a_K - a_{Cs} = 1{,}60$ cm

Se observă că odată cu creșterea cantităților de metale alcaline, crește și diferența dintre

*) Prezenta lucrare a fost executată în cadrul cercului științific studențesc, de la catedra de chimie anorganică și analitică a Universității „Dr. V. Babeș" Cluj, în anul 1954, către tov. *Buruleanu Nicolae* (student an IV) sub conducerea tov. Conf. dr. *A. Duca*.

înălțimea și adîncimea treptei, respectiv se mărește și exactitatea determinărilor.

Condițiile de lucru pentru determinarea Na-Cs și K-Cs din diferite amestecuri, au fost practic identice ca și la stabilirea curbelor etalon (tabela 2 și 3, curbele din fig. 2 și 3).

Raționamentul este următorul:

a) Dacă pentru $(a_{Na} - a_{Cs}) = 0{,}20$ cm îi corespunde 100% alcaline (Na + Cs)

pentru $(a - a_{Cs}) = 0{,}10$ cm corespunde x% (Na) sau sub frmă de rapoarte, se poate scrie:

$$\frac{a - a_{Cs}}{a_{Na} - a_{Cs}} = \frac{\text{Na \%}}{\text{(Na + Cs \%)}} = \frac{X\%}{100\%}$$ se găsește $X = 50$% și Cs = 50%

(NaCl + CsCl) *Tabela 2*

Ac = 4, 0 V; S = 1/10, timp de picurare = 21 pic/min (în H_2O distilată vol. final = 3,0 ml; $t = 30°C$; soluție de bază LiOH *n*

Alcaline	Na—Cs %	Na—Cs mg	h_c cm	h_g cm	Dif cm	a_c cm	a_g cm	Dif cm
NaCl	100	0,345	—	13,50	—	—	6,40	—
NaCl CsCl	90 10	0,3105 0,0345	12,57	12,60	+ 0,03	5,89	5,89	— 0,09
NaCl CsCl	50 50	0,1725 0,1725	8,85	+ 9,00	+ 0,15	3,85	3,80	— 0,05
NaCl CsCl	10 90	0,0345 0,3105	5,13	5,20	+ 0,07	1,81	1,80	— 0,01
CsCl	100	0,345	—	4,20	—	—	1,30	—

Observație: In tabelele 2 și 3: h_c — înălțimea treptei calculate; h_g — înălțimea treptei găsite practic; a_c — adîncimea treptei calculate; a_g — adîncimea treptei găsite practic.

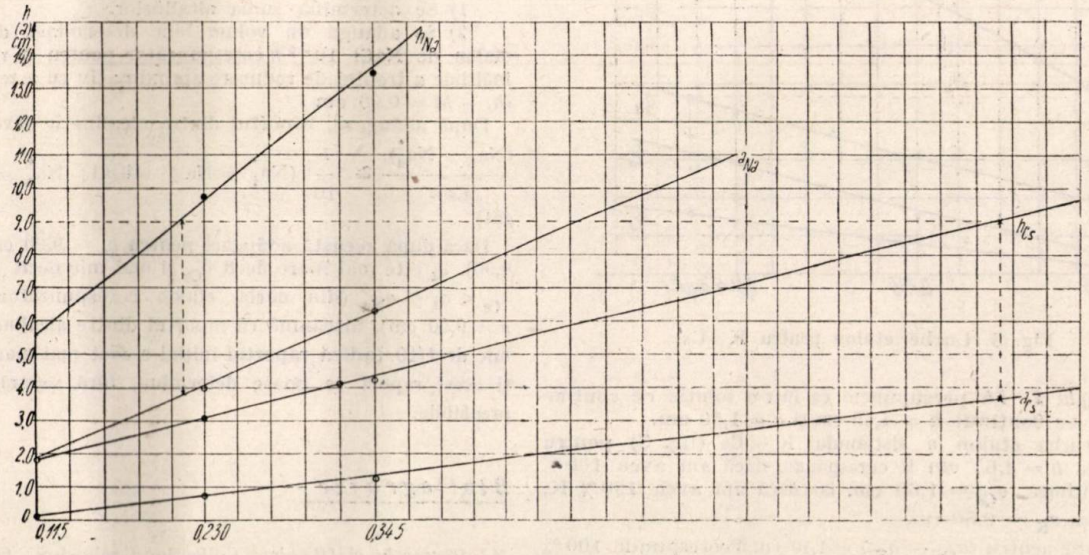


Fig. 2. Curbe etalon pentru Na—Cs.

Din seria determinărilor, redăm numai două tabele, din care rezultă verificarea și aplicabilitatea metodei.

Exemlul 1. Se presupunem că dintr-o soluție ce conține Na — Cs, s-a obținut prin metoda polarografică derivată (în aceleași condiții de lucru) $h = 9{,}00$ zm și $a = 3{,}80$ cm.

Din curba etalon a sistemului Na — Cs (fig. 2) pentru înălțimea $h = 9{,}00$ cm corespunde, dacă am avea 100% Na, adîncimea $a_{Na} = 3{,}90$ cm; iar dacă am avea 100% Cs, adîncimea $a_{Cs} = 3{,}70$ cm.

respectiv $\frac{\text{Na \%}}{\text{(Na + Cs) \%}} = \frac{1}{2}$, iar $\frac{\text{Na \%}}{\text{Cs \%}} = \frac{1}{1}$.

Raționamentul de mai sus se poate prezenta și în varianta doua:

b) Dacă pentru $(a_{Na} - a_{Cs}) = 0{,}20$ îi corespunde 100% alcaline (Na + Cs).

pentru $(a_{Na} - a) = 0{,}10$ cm îi corespunde X% (Cs) adică

$$\frac{a_{Na} - a}{a_{Na} - a_{Cs}} = \frac{\text{Cs \%}}{\text{(Na + Cs) \%}} = \frac{X\%}{100\%,}$$ de unde $X = 50\%$ și Na = 50%.

c) Rezultatul se mai poate obţine şi imediat din tabele, în care se găsesc calculate (şi verificate practic) valorile înălţimilor şi adîncimilor treptelor corespunzătoare de la 10 % Cs 90 % Na la 90 % Cs — 10 % Na (din 10 în 10 %).

(KCl + CsCl) *Tabela 3*

$Ac = 4{,}0$ V; timp de picurare = 21 pic/min (în H_2O distilată); $S = 1/10$; vol. soluţiei = 3,0 ml; $t = 30°C$; soluţie de bază LiOH *n*

Alcaline	K–Cs		h_c cm	h_g cm	Dif. cm	a_c cm	a_g cm	Dif. cm
	%	mg						
KCl	100	0,345	—	10,10	—	—	2,90	—
KCl CsCl	90 10	0,3105 0,0345	9,51	9,55	+ 0,04	2,74	2,65	— 0,09
KCl CsCl	50 50	0,1725 0,1725	7,15	7,15	0,0	2,10	2,05	— 0,05
KCl CsCl	10 90	0,0345 03105	4,79	4,65	— 0,14	1,46	1,50	+ 0,04
CsCl	100	0,345	—	4,20	—	—	1,30	—

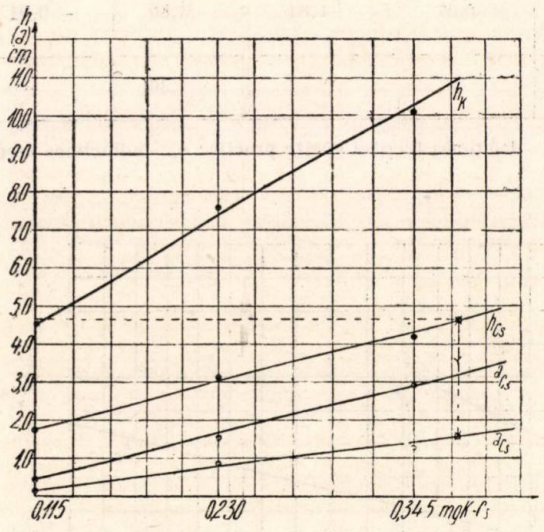


Fig. 3. Curbe etalon pentru K—Cs.

Exemplu 2. Să presupunem că într-o soluţie ce conţine K — Cs s-a 9obţinut $h = 4{,}65$ cm şi $a = 1{,}50$ cm.

Din curba etalon a sistemului K — Cs (fig. 3) pentru înălţimea $h = 4{,}65$ cm îi corespunde, dacă am avea 100 % Cs, adîncimea $a_{Cs} = 1{,}60$ cm, iar dacă am avea 100 % K, adîncimea $a_K = 0{,}50$ cm.

a) Dacă pentru $(a_{Cs} - a_K) = 1{,}10$ cm îi corespunde 100 % alcaline (K + Cs),

pentru $(a - a_K) = 1{,}00$ cm îi corespunde X % (Cs).

Sub formă de rapoarte se poate scrie:

$$\frac{a - a_K}{a_{Cs} - a_K} = \frac{Cs\,\%}{(K + Cs)\,\%} = \frac{X\,\%}{100\,\%},$$ de unde $X = 90$ % Cs şi K = 10 %

respectiv:

$$\frac{Cs\,\%}{(K + Cs)\,\%} = \frac{9}{10}, \text{ iar } \frac{K}{Cs} = \frac{1}{9}$$

b) Rezultatul se poate urmări şi din tabele.

Exemplul 3. Dacă pentru $h = 9{,}00$ cm corespunde $a = 3{,}90$ cm sau $a = 3{,}70$ cm, înseamnă că soluţia de cercetat are sau 100 % Na, respectiv 100 % Cs, sau raportul dintre ele este mai mic decît 1/10.

Dacă de exemplu, $\frac{Na^+}{Cs^+} \cong \frac{1}{50}$, se poate proceda practic în felul următor:

1) Se determină suma alcalinelor.

2) Se adaugă un volum bine determinat din soluţia etalon de NaCl 10^{-2} *n* corespunzător pentru o ridicare de înălţime a treptei de reducere aproximativ cu a zecea parte: $(h_1 - h) = 0{,}90$ cm

După adăugare, raportul dintre alcaline a devenit:

$$\frac{(Na_i^+ + Na_a^+)}{Cs^+} \cong \frac{1}{10}$$ ($Na_i^+ = Na^+$ iniţial; $Na_a^* = Na^+$ adăugat)

Dacă după această adăugare pentru $h_1 = 9{,}90$ cm (9,00 + 0,90). a_1 este mai mare decît a_{Cs} şi mai mic decît a_{Na}, adică $a_{Cs} < a_1 < a_{Na}$ (din curba etalon corespunzătoare pentru $h = 9{,}90$ cm), înseamnă că raportul dintre alcaline este mai mic de 1/10 (adică raportul iniţial a fost mai mare de 1/50) şi acest raport se poate determina, fără separări chimice prealabile.

Bibliografie

[1] *Heyrovsky* şi *Ilkovici*: Collection Czehoslov., Chem. Soc. 1935, nr. 7, pag. 198.

[2] *Vogel J.* şi *Riha J.*: Csl. patent prihlasen pod. s. 1.112-49, Ze, 14 I, 1949,

[3] *Duca*: *A.* Revista de Chimie, nr. 2, 1954, pag. 69.

[4] *Duca A.*: Metode polarografice pentru determinarea raportului dintre alcaline. (Na-K), fără separare chimică prealabilă, Lucrarea sub tipar.

DETERMINAREA ACETILENEI ÎN ACETALDEHIDĂ BRUTĂ SAU DISTILATĂ

Dr. O. FREHDEN şi *chim. I. BRÎNCOVEANU*

Acetilena este destul de solubilă în apă; un volum apă dizolvă la temperatura ordinară un volum egal de acetilenă. În alcool amilic, în cloroform, benzen, acid acetic şi acetonă este şi mai solubilă, astfel: 1 volum acetonă dizolvă 31 volume acetilenă. De aceea nu este surprinzător că acetaldehida poate să conţină cantităţi apreciabile de acetilenă. Conţinutul în acetilenă este deosebit de periculos în cazul fabricării acidului acetic şi anhidridei acetice din acetaldehidă, deoarece catalizatorul conţine şi cupru, care formează acetilură de cupru explozivă. După cum se ştie, acetilura de cupru explodează uşor la şocuri neînsemnate, punîndu-se astfel în pericol viaţa operatorilor de pe instalaţii.

Noi ne-am propus să găsim o metodă de dozare pentru acetilenă în prezenţa acetaldehidei.

Menţionăm că în literatura de specialitate nu am găsit indicaţii că acetilena se poate doza în prezenţa acetaldehidei. Din potrivă, am găsit în literatură [1] că acetilena poate fi determinată prin folosirea complexului nitrat de argint-etilendiamină în soluţia alcoolică, numai în prezenţă de foarte mici cantităţi de aldehide.

Cercetînd literatura chimică despre determinarea acetilenei ne-am oprit la cîteva metode chimice [2]. Acetilena se poate determina prin introducere într-o soluţie amoniacală de azotat de argint, cînd precipită acetilura de argint, care se filtrează, se spală cu apă distilată, se dizolvă în acid clorhidric p.a. şi se determină ca clorură de argint.

Acetilena se poate absorbi într-o soluţie cuprică amoniacală; acetilura de cupru se spală cu apă amoniacală pînă ce filtratul nu mai conţine cupru. Acetilura cuproasă se dizolvă în acid clorhidric şi se determină cuprul iodometric sau în cazul unor cantităţi foarte mici, colorimetric.

Pentru dozarea acetilenei mai există un reactiv specific, reactivul Iloşvay, format din:

— 10 g sulfat de cupru dizolvat în puţină apă;
— 40 ml amoniac concentrat;
— 30 g clorhidrat de hidroxilamină, (adăugată în porţiuni.

Totul se aduce imediat la semn cu apă distilată într-un balon cotat de 500 ml.

Cu urme de acetilenă acest reactiv dă o coloraţie roşie, reacţia fiind foarte sensibilă. Cu cantităţi mai mari de acetilenă se obţine un precipitat roşu de acetilură de cupru.

Acetilena este bine absorbită într-o soluţie alcalină de tetraiodomercurat de potasiu.

$$2\ HC \equiv CH + K_2Hg\ J_4 + 2KOH \rightarrow$$
$$\rightarrow (HC \equiv C)_2Hg + 4\ KJ + 2H_2O$$

Metoda nu este prea convenabilă căci foloseşte reactivi scumpi şi în cantităţi mari. Absorbţia acetilenei într-o soluţie alcalină de cianură mercurică nu este absolut specifică în sensul că sînt absorbite în acest reactiv şi alte gaze.

Toate metodele descrise mai sus nu puteau fi folosite deoarece în prezenţă de KOH, amoniac sau hidroxilamină, acetaldehida reduce azotatul de argint metalic. Mai rămînea metoda de dozare a acetilenei care se bazează pe formarea sării complexe $C_2Ag_2AgNO_3$ şi punerea în libertate a acidului azotic sub acţiunea acetilenei asupra unei soluţii de azotat de argint în mediu neutru.

Reacţiile care au loc sînt următoarele:

$$C_2H_2 + 3AgNO_3 \rightarrow (CAg \equiv CAg)\ AgNO_3 + 2NHO_3 \qquad (1)$$

Excesul de azotat de argint se precipită cu clorură de sodiu.

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow NaNO_3 + AgCl \qquad (2)$$

Iar acidul azotic format din reacţia (1) se titrează cu NaOH 0,1 *n* în prezenţă de roşu de metil drept indicator. La această metodă noi am constatat că dacă nu se foloseşte clorură de sodiu pentru precipitarea excesului de azotat de argint, titrarea acidului azotic nu se poate face în bune condiţii, din cauza formării la echivalenţă a precipitatului de oxid negru de argint. De asemenea, am constatat că dozarea acetilenei se face uşor dacă aceasta se prinde într-o soluţie acetonică, în care se dizolvă mai mult ca în oricare solvent şi astfel are timp să reacţioneze cu soluţia de azotat de argint. Pentru a ne convinge că această metodă, cu modificările arătate, poate să fie folosită şi pentru determinarea acetilenei lîngă acetaldehidă, a trebuit în prealabil să verificăm următoarele puncte:

1. Dacă acetaldehida reduce azotatul de argint în mediu neutru sau slab acid. Este cunoscut că în mediu alcalin, acetaldehida reduce ionul argint la argint metalic.
2. Dacă acetaldehida nu formează un precipitat cu ioni de argint.
3. Dacă acetaldehida nu formează un complex de o constituţie oarecare cu $AgNO_3$, punînd în libertate ioni de H.

Acetaldehida distilată provenind de la uzinele ICECHIM nu a îndeplinit condiţiile 2 şi 3, formînd un precipitat alb şi punînd în libertate ioni de H.

În încercările făcute cu acetaldehidă p.a. provenită de la „Chinoin" R.P.U. nu s-a produs nici un precipitat cu $AgNO_3$ şi nu s-a pus în libertate ioni de H.

Astfel s-a dovedit că acetaldehida de la uzinele ICECHIM conţine acetilenă, iar reacţiile propuse se pot folosi pentru dozarea acetilenei în acetaldehidă. După încercările făcute am pus la punct modul de lucru descris mai jos:

Modul de lucru:

Într-un pahar conic cu dop şlefuit, se pune o soluţie apoasă de acetonă 50%, pînă la 1/2 din pahar, cîteva bucăţele de ghiaţă spălate cu apă distilată şi 5 ml azotat de argint 5% după care se face tara pe balanţă farmaceutică sau de precîntărire cu o precizie de +0,2 g sau de preferinţă mai exactă Se adaugă apoi 10—20 g acetaldehidă din proba de analizat şi se cîntăreşte pe aceiaşi balanţă cu precizia de mai sus. Acetilena reacţionează cu soluţia de azotat de argint, excesul de $AgNO_3$ se precipită cu circa 3 ml soluţie saturată de clorură de sodiu. Se adaugă 4—5 picături indicator roşu de metil 0,1% şi se titrează cu NaOH 0,1 *n*.

Calculul:

$$C_2H_2\ g\% = \frac{0{,}13 \times N \times f}{a}$$

în care:

0,13 este greutatea moleculară a acetilenei/20;
N — numărul ml NaOH 0,1 *n* folosiţi la titrare;
f — factorul soluţiei de NaOH 0,1 *n*;
a — cantitatea cîntărită.

Avantajele metodei sînt: Este extrem de simplă putînd fi executată de laboranţi. Stabileşte precis atît cantităţi mici, cît şi mari de acetaldehidă. Staţia acetaldehidă are un mijloc de control rapid al distilării acetaldehidei, chiar în sala de fabricare.

Bibliografie

[1] ***: Bull. Soc. Chim. France nr. 5—6, 556, 1952.
[2] *Berthelot M.*: A. Ch. (4), 9, 421, 1866.
[3] *Purser B. J.*: Analyst 44, 237, 1949.
[4] *Hanna*: Anal. Chem. 20, 533, 194.
[5] *Stepanov*: Chimia Judiciară.

MICROPOLAROGRAF HEYROVSKY M 102

Dr. farm. M. STERESCU şi *E. MARIAN*
I.C.C.F. ICECHIM

In ultimii ani, industria de aparate electrice de măsură a Republicei Cehoslovace a început să furnizeze un nou model de polarograf, numit „micropolarograf".

Acest nou model prezintă mari avantaje faţă de tipul obişnuit de polarograf : galvanometrul, lampa şi reductorul de sensibilitate sînt montate în interiorul aparatului. În felul acesta becul (respectiv spotul luminos) se poate regla definitiv, sau, în cel mai rău caz, pentru un mare număr de determinări, evitîndu-se eventualele erori şi pierderi de timp.

Micropolarograful mai prezintă două mari avantaje faţă de modelul obişnuit : poate fi transportat cu uşurinţă şi

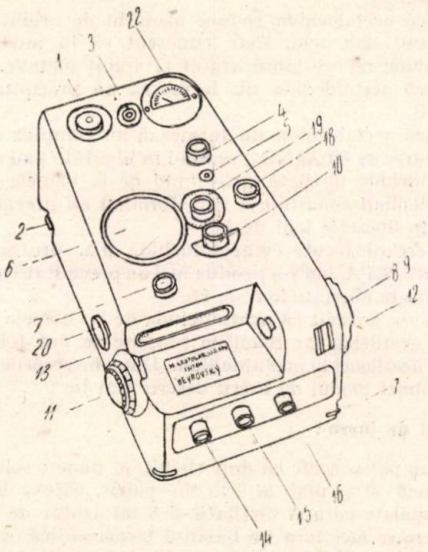


Fig. 1. Micropolarograful M 102.

poate fi deservit şi de acumulatori de 6 V, dacă nu avem la dispoziţie o reţea de curent electric.

După informaţiile noastre, micropolarografele care se găsesc în prezent în ţară nu sînt folosite toate.

Pentru acest motiv am socotit că vom fi folositori, prezentînd aparatul, cu indicaţii asupra modului de funcţionare şi cu schema electrică.

Micropolarograful M 102 (fig. 1) are forma unei cutii metalice, de formă paralelipedică, cu o greutate de 17,70 kg şi cu dimensiunile : 500 × 270 × 200 mm.

În interiorul aparatului se găsesc montate piesele următoare :

a) Galvanometrul cu oglindă (*1*) de tip Z 9, cu durata de oscilaţie a unei jumătăţi de perioadă, de 4—5 secunde.

Galvanometrul poate fi blocat sau deblocat cu ajutorul unei pîrghii (*2*) care se găseşte în partea stîngă a aparatului (punctul roşu-poziţie verticală = blocat ; punctul alb-poziţie orizontală = deblocat). Lîngă galvanometru şi în dreapta sa se găseşte nivela cu bulă (*3*).

b) **Reductorul de sensibilitate** serveşte la reducerea sensibilităţii galvanometrului de la 1/1 pînă la 1/5000 din sensibilitatea sa maximă. Sensibilitatea dorită se stabileşte cu ajutorul butonului (*4*) şi se poate citi prin fereastră (*5*).

c) **Lampa de proiecţie** este montată în partea stîngă a aparatului. Accesul la bec se face prin îndepărtarea capacului (*6*). Direcţia fascicolului de lumină se poate regla cu ajutorul butonului (*7*). Punerea la punct a fantei de lumină, reflectată de oglinda galvanometrului, se face cu ajutorul unui tub glisant, care se găseşte în interiorul aparatului şi la care se poate ajunge prin îndepărtarea peretelui lateral din stînga.

d) **Mecanismul de rotire al tamburului potenţiometric** Aparatul este prevăzut cu arcuri puternice, care permit să se lucreze un timp mai îndelungat, fără a fi întoarse. Axul pentru întoarcerea arcurilor este prevăzut în dreapta cu un buton profilat (*8*), la care este fixată o piuliţă cu fluture (*9*) pentru cuplarea şi decuplarea tamburului potenţiometric şi a casetei fotografice. Arcurile se strîng prin rotirea spre dreapta a piuliţei cu fluture. Prin rotirea spre stînga a piuliţei, axul se cuplează cu tamburul potenţiometric şi cu caseta fotografică.

Viteza de rotire, care variază între 1—12 minute, se poate regla cu ajutorul butonului (*10*).

e) **Caseta fotografică** se găseşte în partea stîngă a aparatului (*11*).

f) **Tamburul potenţiometric** (*12*) este legat cu acumulatorul prin contacte fixe şi are în stînga un contact de semnalizare pentru lampa absciselor.

g) **Sistemul de oglinzi şi scala.** Oglinzile, montate în interior, servesc pentru prelungirea luminii reflectate de oglinda galvanometrului şi se reglează cu ajutorul unui şurub de fixare. Scala este făcută din sticlă mată (*13*) şi are 2 gradaţii. Una dintre aceste gradaţii are punctul *0* la mijloc, iar cealaltă are punctul *0* în dreapta.

h) **Comutatoarele.** Aparatul este prevăzut cu 3 comutatoare. Primul comutator, în stînga (*14*), este prevăzut cu contacte duble şi serveşte la folosirea dispozitivului de derivaţie. În poziţia *0*, aparatul este închis. Poziţia „primo" (direct) serveşte pentru curbe polarografice normale, iar poziţiile notate cu „derivace", pentru analize după metoda derivaţiei (notaţiile *1*, *2* şi *3* corespund unei creşteri a sensibilităţii în raportul de 1 : 2 : 3).

Al doilea comutator, în mijloc (*15*), serveşte pentru înregistrări polarografice. În poziţia „polar" aparatul lucrează cu polarizare catodică. În poziţia „aku" se introduce în circuit numai acumulatorul ; legăturile electrozilor sînt întrerupte. Poziţia „anod-katod" permite o trecere continuă de la polarizarea anodică la polarizarea catodică, cu poziţia de nul la 1 V.

Al treilea comutator, în dreapta (*16*), întrerupe legătura galvanometrului cu polarograful şi permite folosirea galvanometrului pentru alte măsurători. Poziţia *P* este folosită exclusiv pentru determinări polarografice. În poziţia „*GR*" galvanometrul şi reductorul de sensibilitate pot fi folosite în alte scopuri, iar în poziţia *G*, galvanometrul este legat direct, fără reductor, la borne.

i) **Lampa abseiselor** (*20*), se găseşte în partea stîngă a aparatului şi este prevăzută cu un contact cu arc pentru semnalizarea luminoasă din 200 în 200 mV.

Verificarea funcţionării aparatului

Aparatul se aşază orizontal, pe o masă corespunzătoare, folosind şuruburile de sub carcasa aparatului (*17*) şi nivela cu bulă. Se face apoi racordarea la reţea sau acumulatori, luîndu-se toate măsurile de precauţiune cunoscute (tensiunea dorită — 6 V, curent continuu sau 120 V, respectiv 220 V curent alternativ se stabileşte cu ajutorul comutatorului de tensiune aşezat în partea posterioară a aparatului).

Bornele + şi — din partea dreaptă a aparatului se leagă la bornele unui acumulator de 4 V. Comutatorul (*15*) se mută din poziţia *0* în poziţia „aku" şi cu ajutorul reostatului (*18*) se reglează tensiunea potenţiometrului, care se citeşte la voltmetrul (*22*), la 4 V (spre deosebire de polarograful obişnuit, care lucrează la o tensiune de 3,8 V).

Se deblochează galvanometrul şi după ce au încetat oscilaţiile, spotul luminos este adus la poziţia *0* a scalei, prin

rotirea capacului galvanometrului şi cu ajutorul butonului de reglaj fin (*7*).

Între bornele *A* şi *K* se leagă o rezistenţă de 100 000 ohmi.

Reductorul de sensibilitate se potriveşte în poziţia 1/800, comutatorul (*14*) se mută în poziţia „primo", iar comutatorul (*16*) în poziţia *P*. Se aduce tamburul potenţiometric la *0*, se mută comutatorul (*15*) în poziţia „katod" şi cu ajutorul butonului (*10*) se pune în funcţiune mecanismul de rotire.

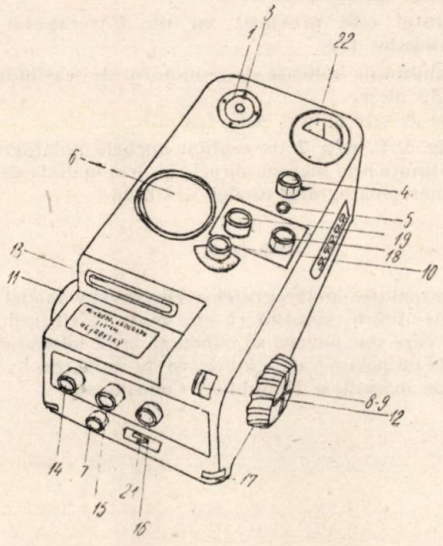


Fig. 2. Micropolarograful M 102 b.

Spotul de lumină se mişcă spre stînga. Cu această ocazie se poate verifica funcţionarea reductorului de sensibilitate şi a compensatorului (*19*).

Polarizarea anod-catodică se poate verifica aşezînd tamburul potenţiometric la 1 V, iar comutatorul (*15*) în poziţia „anod-catod". Prin creşterea tensiunii de la 1 la 4 V, spotul

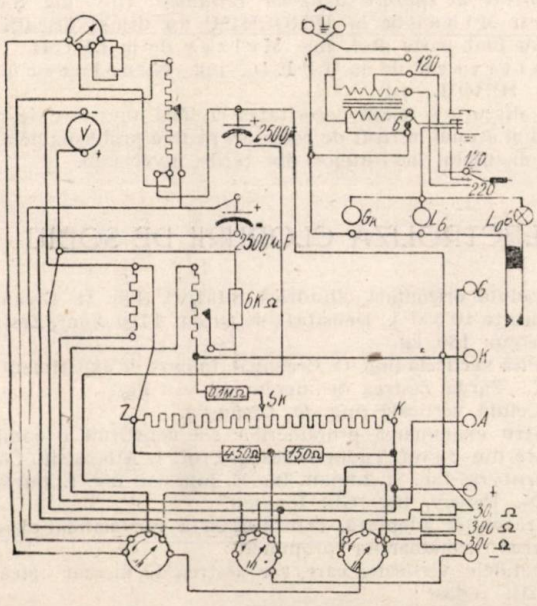


Fig. 3. Schema electrică a micropolarografului M 102.

luminos se va deplasa spre stînga şi prin micşorarea tensiunii de la 1 V la 0, spre dreapta.

Poziţiile însemnate pe comutatorul (*14*) cu „derivace" se vor controla după tehnica cunoscută.

Este necesar să se verifice micropolarograful şi cu ajutorul cîtorva polarograme, dar asupra acestei tehnici nu vom insista, deoarece este cunoscută de la polarograful obişnuit.

Nu vom da indicaţii asupra tehnicii de folosit la diferitele dozări polarografice, deoarece aceasta este cunoscută tuturor polarografiştilor şi în orice caz poate fi găsită în toate tratatele de specialitate, fie că este vorba de curbe polarografice obişnuite, sau de curbe obţinute prin metoda derivaţiei.

Observaţii :

1. Nu s-a insistat cu prea multe amănunte asupra pieselor polarografului, deoarece cele mai multe se cunosc de la des-

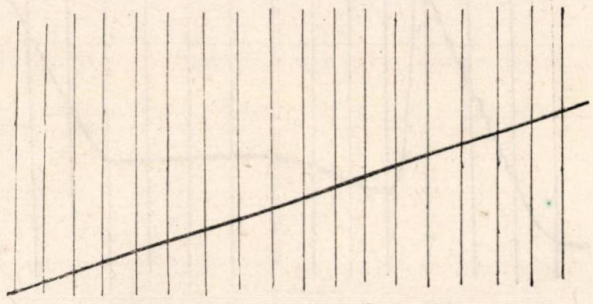


Fig. 4. Polarogramă de control.
In locul electrozilor s-a introdus o rezistenţă de 50 000 Ω. Sensibilitate 1 : 200.

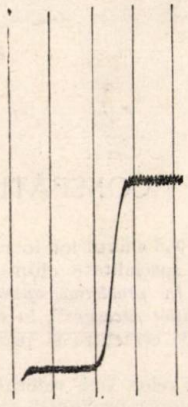


Fig. 5. Polarogramă de control.
Soluţie $5.10^{-3}n Cd^{2+}$ în NH_4Cl 0,5 *n* şi în prezenţa gelatinei. Polarizare catodică după barbotare de hidrogen. Sensibilitate 1 :200 Acumulator 4 V.

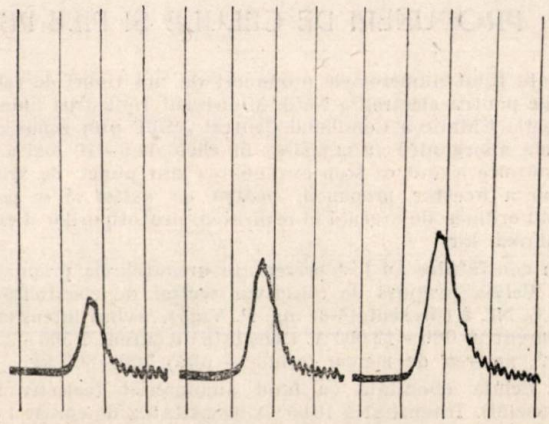


Fig. 6. Polarogramă de control.
Soluţie $5.10^{-3}n Cd^{2+}$ în NH_4Cl 0,5 *n* şi în prezenţa gelatinei. Polarizare catodică, metoda derivaţiei. Sensibilitate 1 :50. Acumulator 4 V.

crierea polarografului obişnuit*), iar o parte nu reprezintă decît o adaptare a pieselor deja cunoscute.

*) Călăuza polarografistului, Edit. Tehnică, 1955.

Schema legăturilor electrice (fig. 3) serveşte pentru lămurirea unor eventuale neînţelegeri în legătură cu funcţionarea aparatului din punct de vedere electric.

2. In anul 1955 a apărut un nou model de micropolarograf (model M 102 b). Acest model (fig. 2) diferă de tipul vechi numai în ceea ce priveşte următoarele piese :

a) Nivela cu bulă (*3*) este montată în capacul galvanometrului (*1*).

b) Butonul de reglaj fin (*7*) se găseşte sub cele 3 comutatoare.

c) Lampa absciselor este accesibilă după îndepărtarea peretelui din stînga aparatului.

d) Aparatul este prevăzut cu un întrerupător pentru lampa absciselor (*21*).

e) Sensibilităţile indicate de reductorul de sensibilitate sînt mai judicios alese.

f) Borna *K* este notată *A.G.* (catod).

3) In fig. 4, 5, 6 şi 7 prezentăm curbele polarografice de control obţinute prin metoda directă şi prin metoda derivaţiei, folosind micropolarografuI model M 102 b.

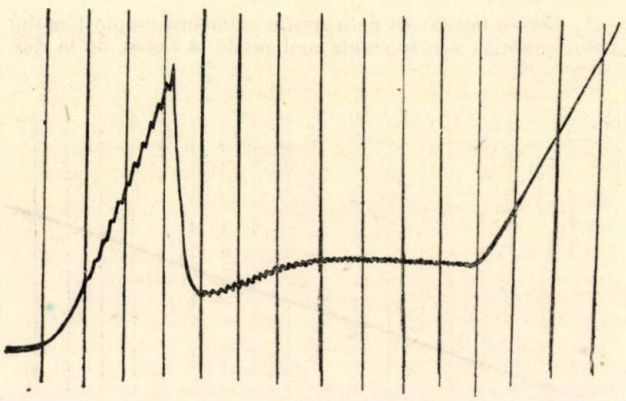


Fig. 7. Polarogramă de control.
Soluţie 0,001 *n* de KCl în prezenţa oxigenului. Polarizare catodică. Sensibilitate 1 : 50. Acumulator 4 V.

Concluzii

Prin prezentarea polarografelor Heyrovsky model M 102 şi model M 102 b. socotim că am venit în ajutorul polarografiştilor care sînt nevoiţi să cunoască şi să folosească aceste noi modele de polarografe, fabricate de industria de aparate electrice de măsură, a Republicei Cehoslovace.

★

DIN ACTIVITATEA ASIT

CONSFĂTUIRE IN PROBLEMA APELOR REZIDUALE

In ziua de 25 mai 1956 a avut loc în cadrul filialei regionale Bucureşti, secţia de specialitate chimie, o discuţie tehnică privind *„Cercetarea în problema epurării apelor reziduale şi proiectarea instalaţiilor necesare"*, la care au participat ingineri din institute de cercetare şi proiectare de la diverse departamente.

După prezentarea celor trei referate privind *„Aspectul general al problemei apelor reziduale"* (tov. dr. Pitiş Ion de la Institutul de Cercetări Alimentare), *„Metodele de cercetare pentru epurarea apelor reziduale din industria chimică"* (tov. ing. Zorio Nicolae de la Institutul de Cercetări Chimice — ICECHIM) şi *„Probleme legate de proiectarea instalaţiilor de epurare a apelor reziduale"* (tov. ing. Şerbescu Mihai de la IPROCHIM) au urmat discuţii la care au luat parte prof. ing. Melzer de la I.P.C.H., ing. Dumitrescu de la I.P.E.D., ing. Nicolaescu P. de la IPROIL, ş.a.

Din discuţie a reieşit necesitatea creiării unui cerc de specialişti şi a unui institut de cercetări pentru probleme de ape, după exemplul institutelor din ţările învecinate.

PROPUNERI DE CELULE ŞI PILE PENTRU ELECTROLIZA CLORURII DE SODIU

Date fiind numeroasele propuneri de noi tipuri de celule şi pile pentru electroliza NaCl, Ministerul Industriei Chimice şi secţia Chimie a Consiliului Central ASIT prin comisia de chimia anorganică au organizat în zilele de 9—10 mai a.c. o consfătuire avînd ca scop examinarea din punct de vedere tehnic a acestor propuneri, pentru ca astfel să se poată stabili ordinea de urgenţă în realizarea prototipurilor şi expementarea lor.

In consfătuire au fost prezentate următoarele propuneri :

1. Celula propusă de colectivul secţiei de electroliză de la C.C. Nr. 2 (prezentată de ing. P. Vîgă), avînd intensitatea de curent 10 000—12 000 A. Densitate de curent 1 500—2 000 A/m², zestrea de mercur (celulă + pilă) 700—800 kg.

2. Celula ebonitată cu fund amalgamat (colectiv ing. Genazzini). Intensitatea 10 000 A. Densitatea de curent 1 400 A/m². Zestrea de mercur 700—800 kg.

3. Celulă etajată de 20 000 A. (ing. M. Pascu). Densitatea de curent 1 700—1 800 A/m² ; zestrea de mercur 600—700 kg (etaj + pilă).

4. Celula verticală (ing. A. Dăscălescu). Intensitatea 780 A. Zestrea de mercur mică.

5. Celulă orizontală cilindrică rotativă (ing. O. Creangă) Intensitate 10 000 A. Densitate de curent 1750 A/m². Zestrea de mercur 180 kg.

6. Pilă verticală (ing. O. Creangă), în curs de experimentare la U.C. Turda. Zestrea de mercur 40—50 kg.

7. Celulă verticală (ing. O. Creangă).

Pentru examinarea propunerilor s-a constituit o comisie formată din : Prof. Tudor Ionescu, Prof. I. Athanasiu, Conf. S. Sternberg. Ing. St. Lupan, Ing. C. Ionescu, Ing. I. Mureşan Ing. N. Petcov, Ing. Gh. Ionescu.

In rezoluţia adoptată, consfătuirea a recomandat experimentarea următoarelor propuneri :

— celulele verticale, care cer zestrea de mercur mică şi investiţii reduse ;

— celula orizontală cu tambur rotativ, care are caracter de originalitate şi prezintă, de asemenea, o zestre de mercur mică ;

— pila verticală care permite reducerea zestrei de mercur şi eliminină electromotoarele pentru elevatoare.

Consfătuirea a recomandat ca celelalte propuneri prezentate să fie completate cu studii tehnico-economice comparative.

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat, se vor adresa redacției indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie Anorganică

OBȚINEREA URANIULUI Minereurile de uraniu cu un conținut mare în carbonați pot fi prelucrate prin leșiere alcalină. De exemplu, un minereu care conține 24 % CO_2 se macină pînă la o finețe de 85 % sub 325 ochiuri și apoi se amestecă cu o soluție de carbonat de sodiu. Pasta rezultată se agită, se încălzește timp de 30 de minute la 100°C și se filtrează. Turta de filtru se pastifică din nou și se spală cu apă fierbinte. La fiecare tonă de minereu se adaugă la fiecare leșiere, cîte circa 3500 g permanganat de potasiu. La terminarea operațiilor se obțin cantități egale de leșii și ape de spălare. Din aceste soluții se precipită U_3O_8, printr-un adaos de 2 părți hidroxid de sodiu la fiecare parte de U_3O_8, cu un randament de 98,9 %. Din minereu se poate recupera circa 91 % din uraniul prezent.

07—1—063

UN NOU COMPLEX ACTIV DE SULF Formamida dizolvă la încălzire la 140°C, 0,12 % sulf elementar, prin formarea unei soluții albastre. La răcire, la 115°C, soluția se decolorează și sulful se precipită din aceasta sub formă de cristale rombice. Această colorație albastră se poate observa la toate modificațiile de sulf liber și la polisulfide. Prin această reacție se poate detecta sulful liber în factis sau în obiecte vulcanizate. Culoarea soluției albastre devine mai închisă la 158°C, dar apoi se colorează în albastru-verzui mai deschis. După răcire, soluția are o colorație galbenă. Ea conține ioni de izotiocianură, nu însă polisulfură. Se crede că colorația albastră a soluției și a ultramarinei se bazează pe fenomene analoage.

07—1—064

PREPARAREA CLORULUI Clorul poate fi obținut din clorură de amoniu, rezultată prin procedeul de sodă Solvay. In acest scop, în locul adăugării varului și a distilării amoniacului, se separă clorura de amoniu relativ pură. Aceasta se încălzește într-un cuptor cu mufă, cu mai multe etaje, la peste 340°C cu oxid de mangan. Se formează $MnCl_2$ și NH_3. Amoniacul se recirculă, iar în cuptor rămîne $MnCl_2.2H_2O$. Clorura de mangan poate fi obținută din clorură de amoniu, de asemenea, prin fierberea unei soluții concentrate de clorură de amoniu cu un exces de MnO.

Clorura de mangan obținută printr-unul din cele două procedee se tratează într-un turn cu bioxid de mangan și acid azotic. Se formează clor gazos și azotat de mangan. Clorul pus în libertate se spală cu o suspensie apoasă de MnO_2 pentru eliminarea și recuperarea impurităților de oxizi de azot și clorură de nitrosil. Pentru recuperarea acidului azotic, soluția concentrată de azotat de mangan se pulverizează într-un pat fluidizat de MnO_2 la 200°C. Se formează HNO_3 și MnO_2. Acidul azotic se recirculă, iar o parte a bioxidului de mangan se reduce la oxid de mangan cu un produs care conține carbon (țiței) într-un cuptor cu mufă la 700 ... 750°C. Se obține MnO cu un randament de peste 98 % și CO_2, care se poate întrebuința în procedeul Solvay.

07—1—065

OBȚINEREA URANIULUI METALIC SAU A ALIAJELOR DE URANIU Oxizii uraniului sau compușii uraniului cu acizi care conțin oxigen, pot fi reduși cu ajutorul litiului sau a aliajelor litiului cu sodiu sau potasiu, eventual în prezența magneziului și a carbonului. Operațiunea de reducere trebuie să fie executată într-o atmosferă lipsită de oxigen, azot, hidrogen și bioxid de carbon, care pot reacționa cu metalele de mai sus. In cazul cînd se urmărește obținerea aliajelor de uraniu, se adaugă masei de reacție oxidul metalului respectiv. O șarjă constă de exemplu din 813 g U_3O_8 și 132 g Li. Temperatura reacției a fost la început 390°C, iar la sfîrșit 985°C. Litiul metalic în exces și oxidul de litiu se recuperează prin leșirerea cu apă.

07—1—066

FABRICAREA CIANAMIDEI DE CALCIU Cianamidele metalelor alcaline și ale metalelor alcalino-teroase și în special cianamida de calciu, se pot obține prin reacția carbonatului respectiv cu amoniac sau a unui oxid cu bioxid sau oxid de carbon și amoniac, la temperaturi de peste 600 ... 700°C. Descompunerea termică a amoniacului se împiedecă pe de o parte prin menținerea temperaturii joase înaintea începerii reacției, pe de altă parte prin folosirea oxidului sau a carbonatului în pat fluidizant, transportat de un gaz care are temperatura mai ridicată decît cea prevăzută pentru reacție, furnizînd astfel căldura necesară pentru formarea cianmidei. La suspensia de oxizi, respectiv carbonați, se adaugă drept catalizator Cainit, conținînd 30—40 % K_2SO_4, 45—55 % KCl și 5—15 % $HgCl_2$. Camera de reacție este căptușită cu cuarț pentru a micșora și mai mult descompunerea amoniacului.

07—1—067

STABILIZATORI PENTRU ACID CIANHIDRIC Acidul cianhidric conservat în vase de sticlă poate fi stabilizat cu praf de cupru, triclorură de arsen, pentaclorură de stibiu, tetraclorură de staniu, acid oxalic, zinc, arsen, alamă, nichel, fier redus, biclorură de staniu, triclorură de stibiu, sulfat de cupru, bioxid de sulf, bioxid de carbon și argilă acidă. Acțiunea stabilizantă depinde de puritatea acidului cianhidric și de cantitatea stabilizatorului folosit.

07—1—068

OBȚINEREA SULFURII DE CARBON Sulfura de carbon poate fi obținută prin reacția sulfului cu hidrocarburi gazoase, în prezența gelului de silice. Un amestec de gaze naturale cu un conținut de 89 % CH_4, 5,5 % C_2H_6, 3 % C_3H_8, 2 % C_4H_{10} și 0,5 % hidrocarburi superioare, trece amestecat cu vapori de sulf în cantități stoechiometrice la 600°C, la presiune ridicată peste un catalizator de gel de silice. S-a putut obține o conversie de 78 % a sulfului. In vederea evitării reacțiilor secundare, catalizatorul trebuie să fie regenerat la intervale scurte.

07—1—069

STABILIZAREA HIDRAZINEI Hidrazina şi soluţiile ei apoase pot fi stabilizate prin adăugarea unei cantităţi de mai puţin de 0,01 mol/l, de obicei 0,001 mol/l monosulfură sau disulfură de tetrametiltiuram, sulfură de 2,2-dibenzotiazil, sau un amestec din aceste substanţe. Aceste adaosuri împiedecă acţiunea catalitică a ionilor de cupru care cauzează autoxidarea hidrazinei.

La o probă de soluţie de hidrazină avînd o concentraţie de 54,4 % a fost adăugată 0,001 mol monosulfură de tetrametiltiuram şi 0,0005 mol clorură de sodiu. Soluţia a fost introdusă într-un vas de sticlă, în care a fost aşezată o bară de cupru, astfel încît o parte a fost acoperită de soluţie, iar o parte a stat liber în aer, deasupra soluţiei. După un interval de 7 luni, la o temperatură de 20 ... 32°C, conţinutul în hidrazină al soluţiei a scăzut cu numai 0,7 %.

07—1—070

OBŢINEREA CIANATULUI DE AMONIU Cianatul de amoniu, NH_4OCN, se poate obţine prin evaporarea ureei, la temperaturi de 300 ... 350°C şi condensarea bruscă a vaporilor sub 100°C. Evaporarea ureei trebuie să aibă loc cît mai repede, deoarece la o evaporare lentă se pierde amoniac şi astfel nu se mai poate forma cianatul de amoniu. Dacă ureea a fost încălzită peste punctul de topire (132°C), după 15 secunde nu se mai poate obţine cianat de amoniu. Dacă temperatura de vaporizare se ridică peste 450°C, randamentul în cianat se reduce, din cauza formării de cianură. La condensarea vaporilor la 300°C, se formează acid cianuric, la 105°C mai ales ureea, la 95°C cantităţi mari de cianat de amoniu. La o presiune de 1 at şi sub 52°C apare şi carbamat de amoniu în condensat, însă dacă vaporii sînt diluaţi cu aer sau azot se poate lucra pînă la temperatura de 40°C. La introducerea ureei în dispozitivul de vaporizare, (tub din oţel anticorosiv), se alimentează concomitent cu amoniac gazos. Se obţine o conversie de 91 % cianat de amoniu raportat la uree, rezultînd un produs de reacţie cu un conţinut de 95 % în NH_4OCN.

Într-o variantă a acestei metodei, ureea topită se trimite în contracurent, fin pulverizată prin topire, în amoniac preîncălzit la 400°C.

07—1—071

PREPARAREA SOLUŢIILOR ALCALINE LIBERE DE CARBONAT Pentru eliberarea soluţiilor hidroxizilor metalelor alcaline, alcalino-teroase şi ale hidroxizilor de tetraalchilamoniu, de carbonaţi, soluţia trece printr-o biuretă umplută cu răşină schimbătoare de anioni Dowex 2. Aceasta se spală în prealabil cu acid clorhidric *n* şi apoi cu apă. Răşina epuizată se regenerează cu ajutorul unei soluţii de hidroxid de sodiu *n* şi se spală din cînd în cînd cu o soluţie de acid clorhidric pentru eliminarea carbonaţilor acumulaţi.

01—1—072

STABILIZAREA TRIOXIDULUI DE SULF CU COMPUŞI DE SILICON Trioxidul de sulf lichid sau oleum cu un conţinut ridicat în trioxid de sulf se polimerizează uşor în timpul conservării la temperatura camerii. Polimerizarea poate fi întîrziată printr-un adaos mic de tetrametilsilicat $(CH_3O)_4Si$; sau $Cl_3Si.O.SiCl_3$, $CH_3Si.Cl_3$ sau compuşi similari.

Trioxidul de sulf poaspăt distilat a fost amestecat cu 0,05 % $(CH_3)_4$ Si şi apoi a fost ţinut la 0°C, încălzit în anumite intervale din nou la temperatura camerii. După 9 cicluri de răcire-încălzire, care au avut loc într-un interval de 8 săptămîni, s-a format numai 1 % polimer.

07—1—073

OBŢINEREA NITRATULUI DE AMONIU CU VOLUM CONSTANT ÎN INTERVALUL DE TEMPERATURĂ DE LA −30.. + 85°C. Se propune un procedeu pentru deplasarea punctului de trecere a NH_4NO_3 într-o altă formă cristalină, cu densitate foarte diferită în domeniul temperaturilor mai joase, prin adăugarea la nitratul de amoniu a 3—23 % în greutate de KNO_3. În mod normal, punctul de trecere este la + 32°C.

07—1—074

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA UNEI MASE FOLOSITE LA RECUPERAREA VAPORILOR DE METALE DIN FAMILIA PLATINEI O masă pentru absorbţia vaporilor de metale din familia platinei, de exemplu la oxidarea catalitică a amoniacului sau la sinteza acidului cianhidric, se obţine dintr-o soluţie de $Ca(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Th(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, $Ag.NO_3$ (sau amestecuri din cîţiva nitraţi citaţi mai sus) prin precipitare cu leşiile alcaline ale hidroxizilor sau sărurilor bazice ale metalelor respective. Precipitatul este filtrat, spălat, uscat şi încălzit pînă la ~ 600°C pentru transformarea sărurilor bazice în oxizi, iar a Ag_2O în Ag. Masa pregătită este utilizată pentru absorbţia metalelor platinice din gaze la ⩽ 650°C pentru evitarea pierderilor de argint, depuse pe oxizii altor metale.

07—1—075

EXTRACŢIA URANIULUI DIN MINEREU Soluţia obţinută prin leşierea acidă a minereului de uraniu, se aduce în contact cu răzături de fier într-un proces continuu, trecînd prin mai multe rezervoare umplute cu răzături. Uraniul metalic se precipită din soluţie. Pentru a putea precipita complet uraniul, soluţia trebuie să fie încălzită la 65... 70°C, prin barbotare cu un amestec de abur şi aer cald.

Uraniul metalic precipitat se dizolvă uşor în acid azotic prin formarea unei soluţii concentrate de azotat de uranil. $(UO_2)(NO_3)_2$ se poate obţine uşor din compuşii puri uranici.

07 - 1—076

REACŢIA HIDROXIZILOR METALELOR ALCALINE CU AZOTAŢI ŞI AZOTIŢI DE SODIU ŞI DE POTASIU Prin fuzionarea hidroxizilor metalelor alcaline cu azotaţi şi azotiţi alcalini, se formează compuşi definiţi, dintre care au fost izolaţi următorii :

$2NaOH.NaNO_3$; $NaOH.NaNO_3$; $KOH.KNO_3$; $NaOH.NaNO_2$ şi $KOH.KNO_2$.

Aceşti compuşi pot fi consideraţi ca săruri acide :

$Na_3H_2NO_5$; Na_2HNO_4; K_2HNO_4; Na_2HNO_3 şi K_2HNO_3.

Hidoxidul de potasiu şi azotatul de sodiu, respectiv hidroxidul de sodiu şi azotatul de potasiu, nu reacţionează, însă formează între ei soluţii solide. Între vaporii de KOH şi $NaNO_3$ precum şi KOH şi $NaNO_2$ are loc o reacţie de schimb.

07—1—077

FABRICAREA HIPOCLORITULUI DE CALCIU NEUTRU Se brevetează fabricarea hipocloritului de Ca neutru prin clorurarea laptelui de var, în două stadii :

In primul stadiu se tratează laptele de var cu Cl_2 pînă ce se formează hipoclorit de calciu bazic, care este îndepărtat din zona de reacţie. Această sare este apoi din nou tratată cu Cl_2 pînă ce se obţine o sare aproape neutră. Temperatura la prima tratare trebuie să fie de 35...50°C, de preferat 40... 45°C, iar în a doua fază 10...25°C, de preferat 15...20°C.

07—1—078

FABRICAREA SODEI CAUSTICE ANHIDRE Se propune un procedeu de obţinere a NaOH anhidră din soluţiile concentrate ale acesteia, după care apa poate fi îndepărtată dintr-o soluţie de NaOH de 80-95 % prin evaporarea ei de pe o suprafaţă mare de soluţie de NaOH la 200...300°C la o presiune parţială a vaporilor de H_2O < 600 col Hg.

Procedeul poate fi realizat fără consum de căldură din exterior sau cu consum de căldură, în limitele 40 000—80 000 kcal la 1 tonă NaOH anhidră. H_2O poate fi îndepărtat dintr-o soluţie de NaOH de 85—95 % prin pulverizarea acesteia în urmă la 250...300°C sau prin amestecarea unei soluţii de NaOH cu NaOH anhidră granulată, peste care s-a trecut aer, sub amestecare, pentru îndepărtarea H_2O. Pentru deshidratarea unei soluţii de 90—92 % de NaOH sînt suficiente 260...280°C.

07—1—079

BICARBONAT DE SODIU ŞI CLORURĂ DE AMONIU

Se propune un procedeu pentru obţinerea $NaHCO_3$ după care 1 kg de soluţie apoasă conţinînd NaCl (1,5 moli) NH_4Cl (5,1 moli) şi NH_4HCO_3 (1 mol) se prelucrează cu NH_3 (1 mol). Soluţia este menţinută timp de 1 oră la 35°C, apoi este răcită pînă la 0° şi tratată cu $NH_4CO_3NH_2$ (1,8 moli) şi NaCl (4,5 moli). Cristalizează NH_4Cl (4,5 moli) care nu conţine $NaHCO_3$.

Filtratul se tratează cu CO_2 pentru separarea $NaHCO_3$ şi este reintrodus în ciclul de fabricaţie.

07—1—008

PROCEDEU DE FABRICARE A SODEI CAUSTICE PULVERULENTE SAU FIN MĂCINATE

O soluţie de NaOH de 60—70% este răcită cu agitare, sub punctul ei de topire. Se obţin combinaţii conţinînd apă de cristalizare. Asemenea soluţii pot fi, de asemenea, fin pulverizate şi în această stare ele se solidifică, formînd produse granulate care nu se aglomerează chiar după o depozitare îndelungată.

07—1—081

HIDROLIZA „USCATĂ" A CARBURII DE CALCIU

In cazul hidolizei uscate a CaC_2 căldura care se degajă prin reacţie este îndepărtată pe seama încălzirii şi evaporării excesului de apă. Sînt prezentate bilanţurile de materiale şi termice ale generatorului uscat şi ale generatorului după sistemul „carbid în apă" din care rezultă că în generatorul uscat 85% din căldura degajată este îndepărtată cu vaporii de apă. Consumul de apă pentru îndepărtarea căldurii de reacţie este de 8,3 ori mai mic. Se formează un amestec de 20% C_2H_2 cu 80 procente volumetrice de vapori de apă. Calculele au fost verificate experimental, într-un generator uscat în al cărui corp montat cu o înclinare de 1° se roteşte un tambur cu orificii de 3 mm diametru (350—400 pe dm). In tambur se introduce cu ajutorul unui şnec CaC_2 (29—68 kg/h) cu o granulaţie de 2—15 mm şi cu un randament de 240—250 l/kg. Apa intră pe conductă printr-un pulverizator centrifugal. In interiorul tamburului sînt fixate perii, care curăţă de pe pereţi şi orificii praful de var hidratat $Ca(OH)_2$ format, care este scurs prin orificii şi este deplasat cu ajutorul unui şnec la vana de golire din generator. C_2H_2 care iese din generator trece printr-un spălător-condensator cu un strat de apă curgătoare şi printr-un un uscător cu un strat de $CaCl_2$ şi un filtru de pîslă. Presiunea în generator este de 160—200 mm col. Hg, temperatura gazului este de 90...95°C, temperatura în stratul de carbid este de 140...145°C. Productivitatea generatorului este direct proporţională cu cantitatea de apă introdusă. Consumul de apă este de 0,87—1,11 kg/kg carbid. Varul hidratat trebuie să fie evacuat în mod continuu din zona de formare a gazelor.

In cazul unei productivităţi de 9—14 m^3/h şi dacă nu se formează nămol, conţinutul de CaC_2 în varul hidratat este de 0—4,5% (în medie 1,9%). Este prezentată metoda de determinarea a CaC_2 în varul hidratat. Sînt indicate măsurile de tehnica securităţii. Experienţele au arătat că C_2H_2 conţinînd 40 procente volumetrice de vapori de apă nu este exploziv la o presiune globală pînă la 6 at şi la o temperatură pînă la 370°C.

07—1—082

Chimie Organică

EXTRACŢIA HIDROCARBURILOR AROMATICE DIN HIDROCARBURILE NAFTENICE

Din fracţiunile naftenice petrolifere se pot extrage hidroburile aromatice folosind un amestec lichid din acid fluorhidric anhidru şi fluorură de argint. Fluorura de argint formează compuşi complecşi cu hidrocarburile aromatice, care sînt foarte uşor solubile în acid fluorhidric lichid. Avînd în vedere că fluorura de argint nu are nici un efect catalitic asupra hidrocarburilor aromatice, nu are loc nici o reacţie nedorită sau vreo izomerizare. Folosind un mol de fluorură de argint pe un mol compus aromatic, extracţia are loc într-o singură fază în proporţie de 95—100%, obţinîndu-se un extract de o puritate de 94—95% substanţe aromatice.

In vederea obţinerii rezultatelor cît mai favorabile, conţinutul fracţiunilor naftenice trebuie să fie cît mai redus.

07—2—063

UN NOU FUNGICID

Un nou fungicid 1,2, 3, 4-tetrahidro-9-fluorenon a fost obţinut din acid 2-fenil ciclohexen-1-carboxilic, prin reacţia Friedel-Crafts. Se pare că acest compus are un efect şi asupra unor ciuperci care atacă pielea.

07—2—064

OBŢINEREA HIDROCARBURILOR AROMATICE DIN OXID DE CARBON ŞI HIDROGEN

Se poate obţine benzen şi toluen cu randamente bune de la sinteza Fischer-Tropsch, dacă produsul de reacţie rezultat la hidrogenare este trecut printr-un catalizator de aromatizare. Hidrogenarea se execută la 175...225°C şi la 1—50 at cu o viteză de 50—1000 volum gaz/volum catalizator/h. Proporţia de H : CO variază între 1,5 : 1—2,2 : 1. Se întrebuinţează catalizatorul obişnuit, de exemplu un metal din grupa VIII al sistemului periodic cu un suport de Al_2O_3, SiO_2 sau Kieselgur şi promovat cu un metal sau cu un oxid metalic. Amestecul rezultat la hidrogenare trece apoi peste un catalizator de hidrogenare, la temperaturi de 500...650°C şi la presiuni de cel puţin 1 at. Drept catalizator se întrebuinţează oxizii metalelor din grupa V şi VI, pe suport de Al_2O_3, SiO_2 sau MgO. Catalizatorii cei mai buni sînt Cr_2O_3 şi Al_2O_3. In cursul experienţelor s-au putut obţine randamente de 7,4%, 28% şi 38% benzen împreună cu 31% toluen.

07—2—065

RELAŢII ÎNTRE RANDAMENT ŞI CATALIZATOR LA FABRICAREA PENTAERITRITEI

La condensarea formaldehidei cu acetaldehidă, folosind hidroxid de sodiu drept catalizator, randamentul în pentaeritrită creşte paralel cu creşterea temperaturii, atingînd valoarea maximă de 77% la 84°C. La folosirea hidroxidului de calciu, randamentele sînt minime, sub 45°C. La 53...57°C randamentul este de 67%, iar peste 57°C se formează un produs de reacţie colorat. La o durată mai lungă de reacţie, pînă la un optimum de 95 minute, randamentul creşte de asemenea. Produsul finit care rezultă la folosirea hidroxidului de calciu are p.t. 218...233°C şi constă din 93% monopentaeritrită. Cel obţinut cu ajutorul catalizatorului de hidroxid de sodiu are p.t. 161...171°C conţine numai 83% monopentaeritrită şi cantităţi mai mari de dipentaeritrită.

07—2—066

PREPARAREA HIDROCARBURILOR ACETILENICE PRIN ACŢIUNEA SCHIMBĂTORILOR DE IONI ASUPRA DERIVAŢILOR DIHALOGENAŢI

Hidrocarburile acetilenice pot fi preparate pornind de la hidrocarburile etilenice, care întîi se transformă în dibromderivaţi; dibromderivaţii obţinuţi se amestecă cu tetralină şi se încălzesc cu anioniţi la 160°C; hidrocarburile acetilenice formate se distilă împreună cu tetralina şi apoi se separă prin distilare fracţionată. Randamentul este de circa 40%.

Partea experimentală. Anioniţii cu carcacter slab bazic se tratează cu o soluţie de NaOH, apoi se spală pînă la reacţie neutră şi se usucă.

Prepararea hexinei-1 : 12 g de dibromhexan, 50 g de anionit I.R. 4B şi 50 cm^3 de tetralină se încălzesc la 160°C; după 4 ore, reacţia se termină; hexina—1 şi tetralina se distilă; distilatul se fracţionează, obţinîndu-se 1,5 g de hexină-1. Din 40 g de dibromheptan se obţin 6 g de heptină.

07—2—067

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE

Noutăţi din R. Cehoslovacă. In momentul de faţă se fac intense pregătiri pentru ca în anul 1957 să înceapă lucrările de construcţie a unei fabrici de fibre sintetice poliamidice, a unor instalaţii petrochimice şi a unor uzini de cauciuc sintetic. In anul 1958 vor fi date în exploatare uzinele de îngrăşăminte azotoase de la Lovosice şi fabrica de hîrtie de la Steti, iar în anul 1959 va fi dată în exploatare fabrica de aluminiu de la Ziar pe Hron.

In anul 1960 va fi dată în exploatare prima centrală atomoelectrică.

*

Noutăţi din R.P. Ungară. In acest an a început construcţia Combinatului Chimic de pe Tissa. Acest combinat va intra în funcţiune în anul 1959 cu un bogat sortiment de produse de sinteză organică şi de mase plastice; de asemenea, se vor produce şi îngrăşăminte azotoase. La Szony a început construcţia unei noi rafinerii de petrol.

Industria de săpunuri din R.P. Ungară a început să folosească ultrasunetele în procesul de fabricaţie a săpunurilor. Astfel la uzina de produse chimice din Albertfalva, s-au obţinut cu ajutorul ultrasunetelor paste de săpun foarte fine. Procedeul folosit a fost extins şi în industria cosmetică la emulsionarea cremelor.

*

O nouă instalaţie de cauciuc sintetic. In Anglia au început lucrările preliminare pentru construirea unei noi uzini de cauciuc sintetic care va intra în funcţiune în anul 1958, cu o capacitate de 50 000 t/an. Noua instalaţie va folosi ca materii prime butadiena şi stirenul livrat de instalaţiile petrochimice existente.

*

Resurse minerale în Sahara. Recent au fost descoperite noi zăcăminte, deosebit de importante din punct de vedere economic, în Sahara. Astfel la Gara — Djebilet s-a descoperit un zăcămînt de minereuri de fier de circa 3 miliarde tone, cu un conţinut de 38—57% metal, ceea ce determină să fie considerat ca unul din zăcămintele cele mai bogate din lume. Zăcămîntul de minereuri de mangan descoperit în ultimul timp la Djebel Quettara este estimat la 1,5 milioane tone, şi are un conţinut de 45%. La Djebel Sarbo s-a descoperit un zăcămînt de cupru, iar în masivul Haggar s-au descoperit zăcăminte de mangan, cupru, staniu şi titan. In regiunea Djebel Berga s-au descoperit zăcăminte de metan şi în prezent se studiază posibilităţile tehnico-economice de lichefiere pentru a putea fi transportat în Europa.

*

Consumul de îngrăşăminte în creştere. In S.U.A., consumul de îngrăşăminte chimice pentru agricultră exprimat în $N_2+P_2O_5+K_2O$ a crescut de la 2 250000t în 1944, la 5 250 000 t în 1954. In perioada 1920 — 1950, datorită măsurilor agrotehnice luate, sporul de producţie agricolă a crescut cu 87%, în timp ce creşterea suprafeţelor de cultură a crescut numai cu 2%. Dintre factorii care au contribuit la sporirea producţiei agricole, mecanizarea, îmbunătăţirea metodelor de cultură, combaterea dăunătorilor şi folosirea îngrăşămintelor chimice, acestea din urmă au avut rolul cel mai important. Datorită acestui fapt, fabricarea îngrăşămintelor chimice în S.U.A. a devenit atît de rentabilă, încît în afara întreprinderilor chimice care s-au reprofilat în acest sens, au devenit producătoare de îngrăşăminte: 12 societăţi petrolifere, cîteva oţelării, două societăţi producătoare de aparataj electric, o societate carboniferă, o fabrică de maşini agricole şi — în fine, chiar o societate de navigaţie.

Condiţia principală în rentabilitatea îngrăşămintelor este ca, costul lor să fie inferior sporului de producţie obţinut. Datorită acestui fapt, preţul de cost al îngrăşămintelor a trebuit să fie redus, iar produsele fabricate au trebuit să fie cît mai concentrate în elemente nutritive pentru a economisi transportul lor. Aceasta este motivul pentru care producţia de amoniac a crescut de 10 ori între 1939 şi 1954, iar pentru 1957 se prevede o dublare a capacităţii din 1954. Amoniacul conţine peste 80% N_2, în loc de 25% cît este media conţinutului în azot pentru toate îngrăşămintele azotoase, şi folosirea lui directă ca îngrăşămînt a început să se extindă din ce în ce mai mult. Lichefiat, amoniacul este expediat în cisterne sub presiune, de la uzinele producătoare la staţiile de distribuţie unde este depozitat în rezervoare sferice de mare capacitate. De aici, transvazat în rezervoare mobile mai mici, remorcate de tractoare, amoniacul lichefiat este adus pe terenurile de cultură unde, sub presiune proprie, este injectat în sol la o adîncime de 10—15 cm.

Folosirea amoniacului ca îngrăşămînt economiseşte importante investiţii prin renunţarea la construirea de instalaţii de acid azotic, şi apoi de azotaţi, realizîndu-se în acelaşi timp economii în cheltuielile de transport. Datorită acestor avantaje, în anul 1954, folosirea directă a amoniacului anhidru ca îngrăşămînt a reprezentat 20% din totalul azotului folosit în acest scop.

O metodă şi mai recentă constă în prepararea la staţiile de distribuţie, a unei soluţii de amoniac de 25% care se poate injecta direct în sol, sau se amestecă cu apele de irigaţie. Folosirea soluţiei de amoniac, permite şi adaosul altor elemente nutritive în aceeaşi soluţie, cum ar fi de pildă adaosul de acid fosforic, a cărui distribuire directă în sol ar implica dispozitive de distribuire confecţionate din oţeluri inoxidabile costisitoare.

*

Evoluţia producţiei mondiale de aluminiu. Datorită multiplelor sale utilizări, producţia mondială de aluminiu s-a dublat în decurs de patru ani, aşa cum rezultă din cifrele de mai jos:

1949	1 296 000 t
1950	1 508 000 t
1951	1 840 000 t
1952	2 050 000 t
1953	2 500 000 t

Intr-un ritm asemănător s-au îmbunătăţit în ultimii patru ani randamentul şi productivitatea în această ramură industrială; astfel în timp ce în anul 1938, pentru obţinerea unei tone de aluminiu erau necesari 25 000 kWh, în 1953 consumul de energie pe tona de aluminiu a fost scăzut la 20 000 kWh. De asemenea, numărul de ore lucrate pe tona de alminiu a scăzut în aceeaşi perioadă de la 58 la 22 ore.

Repartiţia medie procentuală a aluminiului pe principalii consumatori este următoarea, în Europa:

Mijloace de transport	23,6 %
Industria electrochimică	14,5 %
Construcţii	6,7 %
Ind. Chimică şi Alimentară	2,9 %
Ambalaje	11,0 %
Articole de menaj	9,8 %
Construcţii mecanice	9,6 %
Diverse	21,9 %

*

Consumul mondial de cupru. Consumul mondial de cupru a evoluat mai lent decît cel de aluminiu, datorită penuriei de materii prime care apare pe plan general. In tabela de mai jos se indică consumul mondial anual de cupru, pentru perioada 1935—1953, în mii tone.

1935—	1938 (medie)	1775
	1947	2343,9
	1948	2393,4
	1949	2081
	1950	2618,7
	1951	2698,4
	1952	2775,2
	1953	2590,7

Nitrometanul, un nou carburant. Prin folosirea nitrometanului drept carburant al motoarelor cu explozie, puterea se măreşte cu 50% faţă de aceea dezvoltată la folosirea produselor petrolifere. Nitrometanul este un foarte interesant carburant care deschide perspective noi constructorilor de motoare şi foloseşte ca materie primă numai metanul.

*

Investiţii pentru industria chimică. Investiţiile afectate industriei chimice din S.U.A. pentru unităţi noi, în perioada 1956—1957 se cifrează la 1,750 miliarde dolari.

*

Insecticide. O nouă clasă de insecticide a fost descoperită recent: este vorba de esterii acizilor graşi tiocianaţi, care deşi prezintă multiple avantaje, prezintă totuşi unele inconveniente datorită toxicităţii lor relativ ridicată faţă de animalele cu sînge cald.

*

Creşterea capacităţii de producţie pentru clorura de vinil. Datorită multiplelor utilizări, producţia de policlorură de vinil se caracterizează în 1956 printr-o creştere a capacităţii de producţie, care constă atît din mărirea uzinelor existente, cum este cazul în Belgia, Franţa, Italia şi Austria, cît şi din construirea de noi unităţi (Brazilia şi Spania).

*

Consumul de mase plastice. Cele 2502 grame de mase plastice consumate de fiecare francez în anul 1955 se repartizează pe sortimente, după cum urmează:

Policlorură de vinil	710 g
Fenoplaste	400 g
Aminoplaste	326 g
Răşini solubile	252 g
Polistiren	286 g
Poliamide	33 g
Răşini pe bază de celuloză	132 g
Poliacrilice	43 g
Polietilenă	156 g
Acetat de polivinil	136 g
Siliconi	4 g

*

Folosirea oxigenului în industria acidului sulfuric. Prin folosirea oxigenului la prăjirea piritelor se obţine un bioxid de sulf foarte concentrat, care oxidat mai departe la trioxid de sulf, de asemenea concentrat, permite obţinerea directă de acid sulfuric monohidrat.

*

Oxidarea amoniacului. Prin oxidarea catalitică a amoniacului cu oxigen se obţine oxid de azot pur care poate fi hidrogenat direct în hidroxilamină. Pentru a evita o ridicare exagerată a temperaturii, oxidarea amoniacului se face în prezenţă de vapori de apă.

*

Un procedeu termic pentru fabricarea carburii de calciu. Folosirea oxigenului în fabricarea carbidului permite înlocuirea încălzirii electrice a cuptoarelor, cu o încălzire prin arderea parţială a cocsului introdus în fabricaţie. Datorită temperaturii ridicate la care are loc reacţia — peste 2500°C — arderea nu produce practic decît oxid de carbon, care este recuperat şi utilizat.

Acest procedeu duce la obţinerea unei carburi mult mai concentrate decît în procedeul electric, unde reacţia nu poate fi condusă pînă la sîrşit datorită faptului că masa de reacţie trebuie să aibă o conductibilitate electrică satisfăcătoare. Noul procedeu termic de fabricare a carburii de siliciu devine foarte interesant pentru uzinele chimice care necesită simultan cu acetilena şi oxidul de carbon.

*

Un nou procedeu pentru tratarea superficială a metalelor. Sulfinizarea constă din obţinerea pe suprafaţa metalelor a unui strat bogat în sulf şi azot, care ameliorează proprietăţile mecanice ale pieselor tratate. Rezistenţa la uzură este îmbunătăţită, iar coeficientul de frecare este coborît. Sulfinizarea se aplică la fonte, la oţelurile obişnuite şi aliate, la oţelurile rapide la care temperatura de revenire după călire este de cel puţin 550°C, la oţelurile inoxidabile care nu conţin mai mult de 30% crom şi 20% nichel, precum şi la toate tipurile de bronz care nu conţin aluminiu sau plumb.

Acest tratament duce la formarea pe suprafaţa pieselor a unui film autolubrefiant persistent şi se aplică la toate piesele a căror ungere este dificilă sau chiar imposibilă. Totodată prin sulfinizare se rezolvă numeroase probleme de coroziune, mai ales la piesele care sînt supuse la solicitări mecanice în prezenţa agenţilor chimici.

*

Folosirea peliculelor vinilice în uzinele petrochimice. Datorită acţiunii corosive a vaporilor şi agenţilor chimici în fază lichidă, specifici instalaţiilor petrochimice, lacurile obişnuite folosite pentru protejarea utilajelor nu rezistă decît cîteva luni. Din aceste motive întreţinerea exterioară a utilajelor, suporţilor rezervoarelor şi conductelor creea dificultăţi importante care au putut fi lichidate prin acoperirea lor cu straturi vinilice.

Intrucît în industria petrochimică curăţirea metalelor la suprafaţă prin sablaj este interzisă, deoarece se pot provoca incendii, curăţirea întregii instalaţii a trebuit să fie făcută manual cu unelte speciale de cupru conţinînd beriliu.

Pentru acoperirea suprafeţelor metalice astfel curăţite au fost folosite 4 straturi de protecţie aplicate prin pulverizare şi a căror grosime finală, totală, nu depăşea 1,5 mm.

Primul strat este alcătuit dintr-un compus alchilat, al doilea din clorcauciuc pigmentat cu plumb metalic (pentru protecţia primului strat de acţiunea solvenţilor folosiţi la aplicarea policlorurii de vinil), al treilea strat din policlorură de vinil, iar al patrulea care este un strat de finisare, din policlorură de vinil pigmentată.

După doi ani de la aplicarea peliculelor menţionate, acestea s-au menţinut în perfectă stare.

*

Recuperarea acidului sulfuric prin congelare. Un nou procedeu de recuperarea acidului sulfuric diluat rezultînd de la procesele de alchilare a început recent să fie folosit pe scară industrială.

Acidului epuizat i se adaugă oleum care transformă apa din soluţie în acid sulfuric. Astfel pregătit, amestecul este dispersat sub forma unor picături foarte fine într-un amestec de propan şi izobutan lichid. Dispersia este apoi răcită prin evaporarea parţială a însuşi mediului de dispersie, pentru a provoca cristalizarea acidului sulfuric, iar cristalele obţinute sînt separate de impurităţi prin filtrare. Pentru purificare şi mai înaintată cristalele de acid sulfuric sînt spălate pe filtru cu amestecul de propan şi izobutan lichefiat, iar impurităţile extrase se separă prin simpla trecere în fază gazoasă a solventului folosit.

*

Un nou procedeu de fabricare a acidului cianhidric. Recent a fost pus la punct un nou procedeu pentru obţinerea acidului cianhidric, pornind de la metan şi amoniac. Amestecul celor două gaze este trecut peste un catalizator alcătuit dintr-o foaie subţire confecţionată dintr-un aliaj de platin ruteniu. Temperatura la care are loc reacţia este de 1080... 1120°C.

*

Creşterea consumului de mase plastice. In perioada 1935—1955, consumul de mase plastice pe cap de locuitor a crescut într-una din ţările industriale de la 0,450 kg la 8,2 kg, în timp ce consumul de cauciuc a crescut în aceeaşi perioadă de la 5 kg la 11,4 kg.

*

Producţia de lacuri şi vopsele. Producţia anuală de lacuri şi vopsele pe cap de locuitor se prezintă astfel:

Italia	1,9 kg
Spania	1,9 kg
Franţa	6,5 kg
Suedia	6,5 kg
Olanda	8,0 kg
Anglia	9,4 kg
S.U.A.	15,0 kg

Folosirea conductelor din mase plastice pentru industria chimică. Cauciucul obţinut prin copolimerizarea nitrilului acrilic cu butadienă este cunoscut şi folosit de multă vreme datorită rezistenţei pe care o manifestă la agenţii chimici şi la hidrocarburi. Copolimerul nitril acrilic-stiren rezistă, de asemenea, foarte bine la produsele petrolifere şi la agenţii chimici. Folosirea în amestec a acestor două tipuri de copolimeri a dat naştere la aşa numitele „aliaje plastice" care sînt foarte stabile din punct de vedere chimic şi care îmbină duritatea şi rezistenţa la căldură a răşinilor cu tenacitate şi rezistenţă la temperaturi joase a cauciucului.

Acest „aliaj plastic" a fost denumit „Kralastic" şi poate fi extrus sau presat prin injecţie pentru perfecţionarea de conducte uşoare, rigide şi stabile din punct de vedere chimic. Conductele de Kralastic sînt folosite pentru transportul acizilor, a saramurii, a produselor petrolifere lichide sau gazoase, pentru canalizări şi pentru drenaje în agricultură.

Conductele uzuale de 1/2 "rezistă la presiuni pînă la 65 kg/cm², iar cele cu pereţi îngroşaţi pînă la 120 kg/cm² în timp ce conductele de 4" rezistă în funcţie de grosimea pereţilor de la 28 la 45 kg/cm².

Avînd o greutate specifică de 7 ori mai mică decît a oţelului (1,06—1,10) Kralasticul este foarte uşor de mînuit. Pentru montarea conductelor de Kralastic, racordurile se fac cu ajutorul unor manşoane lipite cu solvenţi, durata unui astfel de racord necesitînd 1 minut. Datorită acestor avantaje s-a putut monta o canalizare pe o distanţă de 20 km de către trei oameni în 17 zile.

Conductele din Kralastic au început să fie întrebuinţate şi la distribuirea gazelor naturale, pe reţele întinse de mii de kilometri, iar în industria chimică, aceste conducte experimentate la transportul soluţiilor de sulfat de amoniu 25% sau a saramurii la 43°C sub vid, s-au menţinut în starea iniţială după doi ani de funcţionare.

* * *

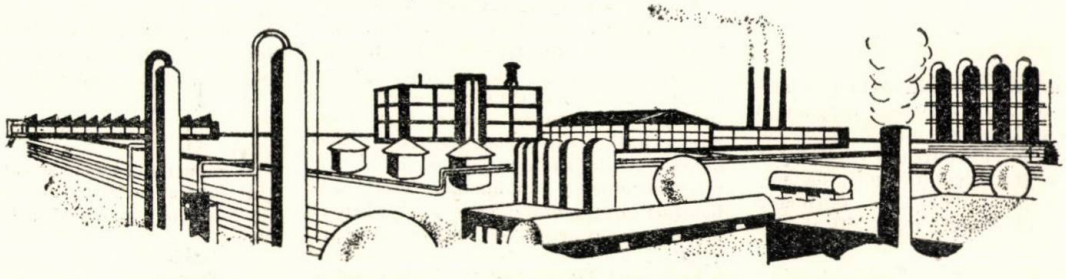
Producţia şi consumul de metale. In tabela de mai jos se indică în mii tone, producţia şi consumul din anul 1953 în cîteva ţări din Europa.

Ţara	Aluminiu		Cupru		Plumb		Zinc		Staniu		Nichel	
	Prod.	Consum	Prod.	Consum	Prod.	Consum	Prod.	Consum	Prod.	Consum	Prod.	Consum
Franţa	112,3	74,9	4,2	94,1	54,9	87,8	80,9	121,8	—	7,2	3,2	6,3
Grecia	—	0,6	—	0,1	3,2	3,0	—	1,0	—	0,1	—	—
Italia	55,4	46,6	15	130	37,0	44,5	60,0	40,0	—	3,8	—	2,9
Norvegia	55,6	11,1	11,9	14,6	—	6,7	38,3	9,0	—	0,4	14,9	0,4
Olanda	—	5,5	3,5	25,0	5,8	38,0	23,7	19,5	28,5	5,0	—	0,2
Suedia	9,6	18,8	30,7	44,1	20,6	31,4	—	21,6	—	0,8	—	2,9
Elveţia	29,0	22,0	1,1	19,0	—	12,0	—	11,0	—	0,8	—	0,8
Turcia	—	0,1	23,7	5,0	1,2	1,0	—	0,5	—	1,0	—	—
R.F.G.	106,9	105,4	92,9	169,5	122,0	118,0	145,8	163,8	1,4	6,5	1,1	6,6
Austria	43,5	23,6	9,3	14,0	11,1	12,0	—	5,6	—	0,4	—	0,9
Belgia (inc. Congo)	—	12,6	212,5	53,1	70,3	37,5	192,7	61,3	12,5	1,4	—	0,5
Danemarca	—	3,7	—	11,5	—	11,6	—	4,5	—	2,7	—	0,1

★ ★

S-au izolat prometiu şi tehneţiu din deşeurile rămase în reactorii nucleari. S-a observat că tehneţiul absoarbe puternic neutroni lenţi din care cauză ar putea fi folosit drept material de construcţie pentru reactorii nucleari.

S-a observat că sub influenţa unor radiaţii puternice de neutroni sau raze gama, (produse de explozii de bombe atomice) insulina pierde 10% din activitatea ei, iar vitamina B_{12} 50%; alte produse farmaceutice devin chiar slab radioactive.



ST. LUPAN și **N. PETCOV: Tehnologia produselor clorosodice.** Editura Tehnică, 1956, 434 pagini, 125 fig.

In anii regimului popular, industria produselor consumatoare de clor s-a dezvoltat considerabil și producția actuală este insuficientă. Sînt prevăzute pentru anii următori uzine noi de mare capacitate, precum și dezvoltarea celor existente în scopul de a acoperi necesarul din ce în ce mai mare de produse clorosodice.

Dezvoltarea va aduce după sine necesitatea formării de cadre numeroase de specialitate de toate gradele, mai ales medii și superioare, pentru care este nevoie și de o literatură de specialitate, care va servi la instruirea acestora.

Problema fabricării produselor clorosodice a mai fost tratată în literatura noastră tehnică în repetate rînduri, dar fie numai în mod general în tratate și manuale de tehnologie și electrochimie, fie numai parțial în diverse lucrări apărute ca monografii sau călăuze, destinate uzului intern al întreprinderilor.

De astădată apare o lucrare cuprinzînd în întregime problema fabricării clorosodicelor, la îndemîna celor ce doresc să cunoască această importantă ramură a industriei chimice de bază și mai ales a celor care lucrează în uzinele respective sau utilizează produsele industrici clorosodice.

Scrisă la un nivel mai ridicat, lucrarea este împărțită în trei părți: electroliza, industria produselor de clor și produse de înălbire.

Prima parte — electroliza — începe printr-un capitol general, în care se tratează pe scurt capitolele electrochimiei care asigură înțelegerea celor expuse în capitolele următoare. Se trec în revistă rînd pe rînd noțiunile principale privind curentul electric, ionii, fenomenul de electroliză, disociația electrolitică, legile fundamentale ale electrolizei, apoi forța electromotrice, cu tratarea specială a fenomenelor de polarizare, tensiune de descompunere și supratensiune, deosebit de importante în electroliza clorurilor alcaline.

In capitolele următoare se intră în fondul problemelor, prin tratarea materiilor prime — clorura de sodiu și clorura de potasiu — și a electrofitului respectiv, ale cărui proprietăți și condiții impuse sînt arătate detaliat. In continuare se descriu procedeele de preparare și purificare fizico-chimice a saramurii precum și instalațiile necesare atît la procedeul cu diafragmă, cît și la procedeul cu catod de mercur.

Se trece apoi la deserierea celulelor de electoliză atît cele cu diafragmă, cît și cele cu catod de mercur. De remarcat este faptul că se descriu atît celulele uzuale, cît și cele care nu se mai utilizează, fapt pe care autorii îl justifică încă în introducerea lucrării ca fiind necesar pentru a feri pe tehnicienii noștri de reluarea unor concepții constructiv deja încercate și părăsite. Celulele utilizate în mod curent sînt descrise detaliat, cu indicarea caracteristicilor de funcționare și a indicilor tehnico-economici respectivi. Inainte de a trece la descrierea altor tipuri de celule, se descrie evaporarea leșiilor obținute după procedeul cu diafragmă.

Celulele cu catod de mercur sînt tratate după același principiu. Se dă o atenție deosebită dezamalgamatoarelor moderne de tip vertical, capabile să producă direct o leșie de concentrație 73% NaOH.

Capitolul se încheie cu o comparație între celulele cu diafragmă și cu catod de mercur.

In partea întîi se mai arată funcționarea instalațiilor de electroliză, a materialelor și operațiilor auxiliare ca pregătirea anozilor, etanșarea celulelor etc, și a condițiilor de funcționare optimă a instalațiilor. Se descriu, indicativ numai — sursele de curent continuu, atît cele clasice cît și cele mai moderne. Se descriu detaliat operațiile și procesele tehnologice de prelucrarea produselor electrolizei: leșii, clor, hidrogen.

In partea a doua a lucrării se tratează industria produselor mai importante pe bază de clor: clor lichid, acid clorhidric, clorați și perclorați, clorura de calciu, cu indicarea metodelor respective de fabricație. Ultimul capitol al acestei părți cuprinde prepararea industrială a sodiului metalic.

Se descriu aci principalele metode utilizate în industrie, insistînd în special asupra celor utilizate sau prevăzute a fi utilizate la noi în cursul celui de al doilea plan cincinal.

Pentru procesele tehnologice din industria noastră sînt indicate principalele instrucțiuni de funcționare, cauzele defectărilor și înlăturarea lor. Pentru toate produsele sînt descrise și metodele de analiză după STAS, sau așa cum se utilizează la uzinele producătoare.

La sfîrșitul părții sînt arătate pe scurt și ultimele perfecționării în industria clorosodicelor în ce privește metodele și aparatura folosită, materialele antiacide cele mai moderne, precum și posibilități noi de utilizare a semifabricatelor.

Partea treia tratează produsele de înălbire, atît cele clasice, ca clorura de var și hipocloritul de sodiu, cît și cele moderne, ca hipocloritul de calciu și cloritul de sodiu. Ca și în partea a doua, sînt descrise și metodele curente și cele moderne de fabricare ale acestor produse.

Lucrarea se încheie cu o serie de tabele anexe, privind industria clorosodicelor, ca tabele de conductivități, densități, solubilități consumuri specifice și materiale utilizate în construcția aparatelor. Textul este însoțit de numeroase schițe, desene, scheme ale proceselor tehnologice și uneori desene de detaliu, care ușurează înțelegerea textului. Funcționarea instalațiilor reiese clar din indicarea manipulării lor practice.

Pentru fiecare produs sînt indicate metodele respective de analiză, ceea ce scutește pe cititor de a cerceta o serie întreagă de standarde sau de norme interne de analiză.

La fiecare din părți, se tratează în mod special normele de tehnica securității și protecția muncii, indicațiile apărînd ca o necesitate în urma celor expuse în cuprinsul părții respective. Fiecare capitol se încheie cu o serie de probleme instructive a căror discuție și rezolvare este dată detaliat.

Prezentată într-o formă îngrijită, cartea este folositoare pentru cei pe care îi interesează industria clorosodică.

Ing. I. MUREȘAN

ACTELE CONFERINȚEI DE LA GENEVA DIN AUGUST *1955*

Națiunile Unite publică în 16 volume un tablou complet a dezvoltării mondiale a energiei nucleare, utilizată în scopuri pașnice.

La conferință s-au prezentat circa 1050 memorii, care împreună cu discuțiile pe marginea acestora au început să fie publicate în 16 volume. Adunarea tuturor datelor se face de o echipă de secretari științifici, condusă de profesorul Walter Whitman, secretar general al conferinței. In cele de mai jos se redă conținutul fiecărui volum.

Vol. I. *Nevoile lumii în energie și rolul energiei nucleare.* Nevoile lumii în energie. Investiții necesare în domeniul energiei nucleare. Rolul toriului. Rolul energiei electronucleare în următorii 50 de ani. Instrucțiunea și formarea personalului în materie de energie nucleară. Studiul economic al producerii energiei electronucleare.

Vol. II. *Fizica și pilele de cercetări.* Chestiuni preliminare de fizică nucleară. Fizica fisiunii. Pile de cercetare. Descrierea pilelor de cercetare.

Vol. III. *Generatoare nucleare.* Cicluri de combustie. Centrale electronucleare; rezultate obținute. Proiecte de generatoare nucleare. Prototip de generatoare nucleare.

Vol. IV. *Secțiuni eficace fundamentale și studiu teoretic al pilelor.* Aparate și metode utilizate pentru măsurarea secțiunilor eficace. Secțiuni eficace a materiilor nefisionabile; neutroni lenți. Secțiuni eficace a materialelor fisionabile. Proprietăți ale materialelor fisionabile.

Vol. V. *Fizica pilelor.* Măsuri globale. Integrale de rezonanță. Otrăviri prin produși de fisiune. Reactivitatea soluțiilor. Experiențe exponențiale și pile de energie nulă. Pile de energie nulă cu neutroni rapizi; cinetica pilelor. Teoria pielelor.

Vol. VI. *Geologia uraniului și a toriului.* Rezerve naturale de uraniu și de toriu. Propecțiunea uraniului și a toriului.

Vol. VII. *Chimia nucleară și efectele radiațiilor.* Mecanismul fisiunii. Instalații pentru manipularea materialelor puternic radioactive. Chimia produselor de fisiune. Chimia elementelor grele. Efectul radiațiilor asupra materialelor

componente a pilelor. Efectul radiaţiilor asupra lichidelor. Efectul radiaţiilor asupra solidelor.

Vol. VIII. *Materiale, probleme şi tehnologii de preparare.* Tratamentul minereurilor şi concentratelor de uraniu şi toriu. Prepararea uraniului şi toriului sub formă metalică. Metodele de analiză utilizate în prepararea materialelor prime. Tehnica de preparare a materialelor speciale.

Vol. IX. *Materiale, încercări şi tratament chimic.* Probleme de evacuare a reziduurilor. Metalurgia toriului, uraniului şi aliajelor lor. Fabricarea cartuşelor active. Tehnologia metalelor lichide. Probleme de chimie asupra pilelor atomice. Tratament chimic a cartuşelor active iradiate. Tratament şi eliminarea reziduurilor. Separarea şi stocajul produselor de fisiune.

Vol. X. *Izotopi radioactivi şi radiaţiile nucleare în medicină.* Radioazotopi în medicină şi în biologie. Terapeutica. Diagnostic şi studiu chimic.

Vol. XI. *Efectul biologic al radiaţiilor.* Natura leziunilor de iradiere şi pericolul radiaţiunilor. Mecanismul acţiunii biologice a radiaţiunilor. Protecţie şi restauraţie. Efecte genetice. Consecinţa asupra omului.

Vol. XII. *Izotopi radioactivi şi radiaţii ionizante în agricultură, în fiziologie şi în biochimice.* Radioizotopi în agricultură. Mutaţii provocate prin iradierea şi ameliorarea speciilor vegetale. Trasori radioactivi în cercetări agricole. Fiziologie animală. Biochimie vegetală. Biochimie generală.

Vol. XIII. *Probleme juridice, administrative şi sanitare.* Probleme juridice şi administrative. Securitatea pilelor şi amplasarea generatoarelor nucleare. Norme de securitate şi probleme de higienă cerute unui operator industrial în energia atomică.

Vol. XIV. *Izotopi radioactivi; probleme generale şi dozimetria,* Radioizotopii în ştiinţă şi în industrie. Aplicaţii generale, prepararea şi manipularea izotopilor radioactivi. Dozimetrie.

Vol. XV. *Izotopi radioactivi şi produşi de fisiune în cercetare şi industrie.* Izotopi radioactivi în cercetare. Izotopi radioactivi în control şi cercetare tehnică. Produşi de fisiune şi aplicaţiile lor.

Vol. XVI. *Şedinţe generale, conferinţe speciale şi repertoriul actelor.* Şedinţa de deschidere şi de închidere. Conferinţe speciale de seară. Lista membrilor Biroului, delegaţiile şi secretariatul conferinţei. Regulamentul interior al conferinţei. Lista numerică a membrilor. Index de numele autorilor.

Chemische Rundschau, nr. 5/1956, pag. 111.

★

CRONICĂ

DIN COMUNICĂRILE ACADEMIEI R.P.R.

23 aprilie 1956

1. Acad. Eugen Macovschi: *Personalitatea tov. acad. Prof. Radu Vlădescu.*
2. Prof. L. M. Buruiană şi C. Rauchbach: *Activitatea rodanezică a pulmonului în tuberculoza pulmonară.*
3. Dr. Eperjessy Ana, Kiss Arpad şi colaboratori: *Contribuţiuni privind biochimia lipoproteidelor*
4. Acad. Eugen Macovschi şi Comoroşan S.: *Cercetări conductometrice asupra exosmozei electroliţilor din piele.* — Notă preliminară.
5. Acad. C. I. Parhon, Prof. S. Ceriu şi colaboratori: *Studii asupra biologiei vîrstelor — Studii asupra metioninei, cistei, cisteinei şi a glutationului total, oxidat şi redus, în funcţie de vîrsta şi starea funcţională a sistemului nervos central la om.*

21 mai 1956

1. Barabaş Bela şi Balogh Ladislau: *Aplicarea gazului metan desoxigenat la determinarea potenţialului de oxido-reducere al solurilor de lecitină.*
2. V. I. Robu: *Cîteva consideraţii asupra relaţiilor de echilibru în sistemele binare parţial miscibile* (Nota I).
3. Dan Costescu: *Contribuţii la sinteza aidului cianhidric din metan, amoniac şi aer, după procedeul Andrussov.*
4. Gh. Ciuştea, C. Demetrescu şi Lucia Ivan: *Substituţia desacidifiantă, o metodă de înlocuire a funcţiunilor acide cu diverse alte funcţiuni.*
5. Dan Costescu şi Gustav Szekely: *O nouă metodă pentru prepararea butadienei în fază de laborator pentru pirogenarea ciclohexanului.*

„REVISTA DE CHIMIE", organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R. P. R. * Redacţia: Bucureşti str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon: 3.57.28 şi 3.07.30. Administraţia şi Casieria Calea Victoriei nr. 118. Raion I. V. Stalin. * Revista este editată de „ASIT" * Abonamentele se primesc la toate oficiile poştale, de la oraşe şi sate prin factorii poştali, la secţiile raionale de Difuzare a Presei şi la *sediul redacţiei din str. Ioan Ghica nr. 3.*

Tarif pentru întreprinderi lei 96 anual; * Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri lei 30 anual; * Preţul unui exemplar 5 lei.

CONFERINȚA PE ȚARĂ A CERCURILOR ȘTIINȚIFICE STUDENȚEȘTI
SECȚIA CHIMIE

Institutele de învățămînt superior din R.P.R. au scopul de a pregăti cadre superioare, capabile să-și însușească știința și tehnica cea mai înaintată, să formeze cercetători științifici, care să colaboreze competent pe linia industrializării socialiste în țara noastră.

Condiția hotărîtoare pentru realizarea acestui scop este munca activă a studenților sub conducerea profesorilor pentru buna îndeplinire a sarcinilor din planul de învățămînt.

Alături de formele de învățămînt obișnuite (cursuri, lucrări, seminarii, etc) experiența a arătat *importanța muncii de cercetare științifică* a studenților pentru formarea lor profesională, pentru formarea unor specialiști care să știe să îmbine teoria cu practica.

Activitatea de cercetare științifică a studenților este una din cele mai bune metode pentru educarea în spiritul muncii de creație.

Institutele de învățămînt superior nu au numai obligația de a îmbogăți cunoștințele studenților, ci și pe aceea de a face educația unui specialist, care să fie înarmat cu deprinderi de cercetare, indiferent dacă după absolvire va lucra într-un laborator de cercetări sau în producție.

Organizarea serioasă a cercetărilor științifice la catedre cu participarea în masă a studenților la această muncă, face învățămîntul superior deosebit de valoros și profund. De aceea proporția participării studenților la munca științifică și calitatea cercetării efectuate de studenți trebuie privită ca cel mai important indiciu pentru aprecierea întregei activități a unui institut de învățămînt superior.

Activitatea științifică a studenților le sporește încrederea în forțele lor proprii și le dă curaj să atace noi probleme. Ei devin astfel conștienți de utilitatea lor, de factorii importanți, determinanți în producție. Munca aceasta creatoare le dezvoltă spiritul de răspundere, spiritul critic și autocritic necesar unui bun specialist.

In cadrul conferinței pe țară a cercurilor științifice de studenți secția Chimie, care s-a ținut la Iași în zilele de 21 și 22 aprilie a.c., s-au prezentat 26 de lucrări științifice.

La această conferință au prezentat lucrări: *Universitățile „C. I. Parhon" din București, „V. Babeș" și „Bolyai" din Cluj și „Al. I. Cuza" din Iași; Institutele politehnice din București, Timișoara și Iași, Institutul de Petrol și Gaze din București și Institutul Tehnic din Galați.*

Examinînd lucrările prezentate se relevă cu satisfacție munca deosebită pe care au depus-o colectivele de studenți, care sub conducerea conducătorilor lor științifici ne-au înfățișat roadele muncii lor.

Astfel, colectivul de studente Popa Elena și Stupeanu Cristina de la cercul științific „Morărit și Panificație" al Institutului Tehnic din Galați a prezentat lucrarea *„Procedee noi pentru maturizarea făinurilor"*, lucrare în care colectivul după o muncă științifică de doi ani a ajuns la rezultate foarte frumoase, care permit stabilirea unei metode de maturare rapidă a făinurilor printr-un tratament termic la temperatura de 40°C. Această metodă care urmează a fi experimentată industrial, prezintă o valoare practică deosebită, deoarece prin procedeul propus se îmbunătățesc calitățile de panificație ale făinii proaspăt măcinate, depășind calitățile făinii maturizate normal în timp însă mult mai lung. Procedeul propus este și mai economic prin reducerea spațiilor mari de înmagazinare folosite astăzi pentru maturizarea făinii. Lucrarea, deosebit de apreciată, a fost premiată.

In cadrul Cercului de Chimie Organică de la Universitatea din București, studentul Angelescu Emilian prezintă lucrarea *„Noi metode de utilizare a acizilor grași obținuți la oxidarea parafinei."* Acest studiu urmărește valorificarea complexă a acizilor grași de la oxidarea parafinei, cît și a unor acizi grași naturali. Rezultatele obținute în această lucrare la care au contribuit anterior și alte colective de studenți, deschid perspective frumoase pentru obținerea de detergenți și substanțe peliculogene. Lucrarea, mult apreciată, a fost premiată.

Alte colective de studenți prezintă rezultate interesante, privind obținerea de medicamente ce nu se obțin încă la noi în țară. Astfel, studentul Susan Alexandru de la catedra de Chimie Organică a Institutului Politehnic din București, învingînd diferite dificultăți, a reușit să obțină *„Iperita cu azot"* în stare pură, care a fost apoi utilizată cu succes în clinicile din București și Cluj. Lucrarea a fost premiată.

Colectivul de studente Ochianã Elena, Crăciun Iolanda și Marilus Hana de la Catedra de Industrii Organice a Institutului Politehnic Iași, a reușit — trecînd printr-o serie de intermediari, destul de greu de obținut, literatura de specialitate fiind foarte rezumativă asupra preparării lor — să prepare *Adrenalona* care nu se fabrică la noi în țară și care poate fi folosită cu succes în locul adrenalinei. Lucrarea a fost premiată.

Studentul Haiduc Ioan, de la cercul științific de Chimie Anorganică de la Universitatea „V. Babeș" din Cluj a prezentat o importantă monografie despre *„Compușii ciclici anorganici."* Lucrarea a necesitat consultarea unei bibliografii vaste, care a permis autorului să întocmească o lucrare de ansamblu valoroasă asupra compușilor ciclici anorganici. Lucrarea a fost premiată.

Colectivul de studente Trandafir Maria și Cazacu Tatiana de la Institutul de Petrol și Gaze din București, a prezentat lucrarea *„Separarea produselor petrolifere lichide prin difuzie termică"*. Difuzia termică a fost aplicată în ultimul timp la separarea produselor petrolifere lichide. Datele din literatură arată că procedeul poate fi aplicat la amestecuri foarte variate și permite fracționări pe baza altor principii decît cele cunoscute pînă în prezent. In această lucrare colectivul a arătat rezultatele obținute cu ajutorul a două aparate de difuzie construite în același laborator. Lucrarea a fost premiată.

Studentul Ladislau Filip de la Institutul Politehnic din Timișoara a prezentat lucrarea *„Eficacitatea coloanelor de rectificare cu spirală; determinarea înălțimii echivalente a unui taler teoretic pentru o coloană de laborator."* Felul cum a fost rezolvată tema pusă, dovedește pregătirea serioasă a colectivului respectiv, cît și siguranța în experimentare și interpretarea rezultatelor. Lucrarea a fost premiată.

Studenții A. Bodo și J. Csiki de la cercul științific a catedrei de Chimie Anorganică și Analitică de la Universitatea „Bolyai" din Cluj au prezentat lucrarea *„Cercetări în domeniul analizei termice"*. S-a dovedit că metoda este aplicabilă la rezolvarea multor probleme de interes tehnic și teoretic. Lucrarea a fost premiată.

Colectivul de studenți Nacu Alexandru, Druță Ioan, Offenberg Harry, Nagler Carol, Acălugăriței Gavril, Petcu Ionel, Tărăbuță C-tin de la Catedra de Chimie Organică — Universitatea Iași, în colaborare cu cercul de la Științe Naturale, a prezentat lucrarea *„Obținerea pe diferite căi a acizilor crezoxiacetici cloruraţi și acțiunea fiziologică a derivaților* 2—M, 4 CFA și 3—M, 4 CFA *comparativ cu 2—4,D asupra plantelor de porumb (Scorumnic)"*. Această lucrare care a fost apreciată și premiată își găsește aplicația în agricultură (herbicide).

Studenta Suciu Viorica, în cadrul cercului de Chimie Fizică de la Universitatea din București prezintă lucrarea *„O metodă spectroscopică pentru dozarea magneziului."* Metoda aceasta prezintă un mare interes, ea putînd fi aplicată la determinarea magneziului în soluri, determinare în general dificilă. Lucrarea a fost premiată.

Studenții Fleischer Herbert, Năstase Rodica, Popa Lenuța și Roitman René de la catedra de Tehnologie Chimică a Materialelor Textile — Institutul Politehnic Iași, au prezentat lucrarea: *„Studierea*

parametrilor optimi pentru mercerizarea țesăturilor la fabrica „Tesătura" — Iași." Lucrarea executată la „Tesătura" — Iași prezintă o deosebită valoare prin studierea concomitentă a tuturor parametrilor și indicilor procesului de mercerizare, ceea ce evită tragerea de concluzii unilaterale.

Un interesant studiu asupra „*Posibilităților de separare prin adsorbție cromatografică a hidrocarburilor alchil-aromatice superioare din diverse amestecuri reactive*" l-a prezentat colectivul de studenți Popescu Rodica, Despa Ștefan, Fischer George, Iftimescu C-tin și Rhoe Andrei, de la cercul de Chimie Organică de la Institutul de Petrol și Gaze — București. Colectivul folosind amestecuri de hidrocarburi pure sintetizate de studenții cercului, a arătat perspectivele aplicării acestei metode la separarea amestecurilor de hidrocarburi aromatice superioare.

In cadrul cercului de Mase Plastice de la Institutul Politehnic — București, studentul Ionescu Coman a prezentat lucrarea: „*Sinteza vinil-carbazolului din acetilenă și carbazol*". Pe baza materialului experimental există posibilitatea industrializării acestei sinteze, executată pentru prima dată la noi în țară, pentru prepararea de mase plastice.

Studenta Moldovanu Georgeta din cercul de Chimie Organică de la Universitatea „V. Babeș" din Cluj, a prezentat o monografie despre „*Vitamina B 12*" în care se arată stadiul actual al cercetărilor în acest domeniu. In prezent, un colectiv sub conducerea tov. Acad. Prof. Tănăsescu a reușit să izoleze vitamina B 12 din ficat și excremente.

Studenta Szabo Ana din cercul științific de Chimie Fizică de la Universitatea „Bolyai" — Cluj, a prezentat lucrarea: „*Procedeu pentru valorificarea materiilor prime radioactive din R.P.R.*" In această lucrare s-a elaborat un procedeu experimental aplicabil pentru obținerea etaloanelor de radiu din materii prime din R.P.R. Etaloanele de radiu obținute prima dată în țara noastră, din materii prime indigene, sînt echivalente cu etaloanele importate.

Studentul Brînduș Liviu de la Catedra de Tehnologie Chimică generală a Institutului Politehnic din București, lucrînd la tema „*Cationați din cărbuni sulfonați*" a obținut rezultate foarte bune cu schimbători de ioni preparați prin sulfonarea lignitului de Rovinari, bogat în acizi humici.

Studenta Vogel Ana în cadrul cercului științific de Industrii Organice de la Institutul Politehnic Timișoara a prezentat interesanta lucrare: „*Reducerea 2—5 diclor nitrobenzenului la 2—5 dicloranilină.*" In această lucrare a arătat că dintre metodele încercate, reducerea cu fier și apă în prezență de $FeCl_2$ poate fi aplicată industrial cu randament foarte bun, obținîndu-se astfel 2—5 dicloranilină, foarte importantă pentru coloranții de ghiață.

Studentul Costov Ioan din cercul de Chimie Organică al Universității din București a prezentat un studiu asupra „*Adsorbției și a stării electrice a unor catalizatori folosiți în sinteza amoniacului.*" Din rezultatele obținute din această lucrare se afirmă că metoda electroconductibilității folosită, poate să ducă la rezultate fructoase în ceea ce privește caracterizarea din punct de vedere electric a elementelor componente dintr-un catalizator, asupa metodelor de preparare a acestuia cît și asupra transformărilor structurale ale componentelor, în raport cu temperatura atunci cînd formează sistemul suport-promotor — substanța activă. Rezultatele obținute, care nu sînt descrise în literatură, deschid perspective interesante.

Studentul Poenescu Ignat de la cercul de Chimie Anorganică a Universității din Iași a prezentat: „*Cercetarea reziduurilor de la fabricarea oglinzilor cu scopul valorificării azotatului de argint pur în vederea reîntoarcerii în fabricație.*" In încercările făcute în laborator asupra reziduurilor de la fabricarea oglinzilor, continuate în fabrica de oglinzi „Proletarul" din Iași, s-a arătat posibilitatea de a se folosi cu succes aceste reziduuri prin recuperarea azotatului de argint.

Menționăm, de asemenea, lucrările: „*Studiul chimic al unui țiței de Arbănaș*" de la Institutul de Petrol și Gaze din București, prezentat de studenta Răboj Maria, „*Desulfurarea gazului de cocs*" de la Institutul Politehnic din Timișoara, prezentat de studentul Roșca Bujor; „*Emailuri antiacide pentru fontă și oțel*" de la Institutul Politehnic din București, prezentat de studentul Petre Iancu. Acest studiu ne arată posibilitatea de a putea obține emailuri antiacide necesare aparaturii noastre din industria chimică; „*Influența naturii materialului celulozic și al catalizatorului asupra gradului de esterificare al acetaților de celuloză,*" prezentat de studenta Filimon Tudorița de la Institutul Politehnic — Iași, catedra de Celuloză, hîrtie și fibre artificiale; „*Cromatografia anorganică de repartiție pe hîrtie*", prezentată de studentul Farcaș Alexandru de la Universitatea „V. Babeș" din Cluj; „*Cercetări asupra fabricării kefirului în țara noastră*" de la cercul științific de Microbiologie de la Institutul Tehnic Galați, prezentată de studentul Bogățel Radu; lucrarea prezintă interes din punct de vedere teoretic și practic și, în fine, „*Dozarea polarografică a cuprului și manganului din hipoclorit de sodiu*" prezentată de studenta Segal Sofia de la cercul de Chimie Fizică de la Universitatea Iași.

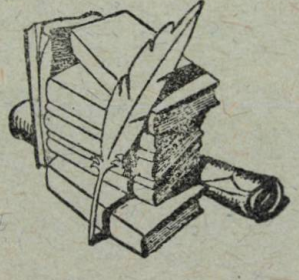
Această sumară expunere vădește că cercurile științifice studențești dau roade frumoase, din ce în ce mai valoroase. Rezultatele obținute reflectă neîndoios importanța pe care corpul didactic o acordă cercurilor științifice studențești, pe care le sprijină cu convingere și cu multă seriozitate.

Este de remarcat faptul că cea mai mare parte din lucrările prezentate au fost însoțite de tabele, diagrame și unele din ele cu diferite mostre.

Studentele și studenții referenți bine pregătiți și identificați cu lucrările lor s-au prezentat frumos, răspunzînd la toate întrebările ce li s-au pus de studenții participanți și de către membrii corpului didactic.

Varietatea temelor ce s-au rezolvat sînt o mărturie de ce se poate realiza în aceste cercuri științifice, care trebuie să cuprindă întreaga studențime conștientă.

Prof. G. Alexa



CĂTRE CITITORI

În vederea îmbunătățirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacție invită toți inginerii, chimiștii și tehnicienii care activează în industrie, să trimită redacției spre publicare, lucrările lor științifice și practice.

Profesorii, conferențiarii și asistenții învățământului superior sînt rugați să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor și în special lucrările legate pe industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugați a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză, etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective și să conțină propuneri de îmbunătățire a proceselor tehnologice și a indicilor tehnico-economici și studii privind reducerea prețului de cost.

Articolele care conțin lucrări documentare de sinteză asupra unei probleme pe bază de literatură, trebue să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucrărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective.

1. Lucrări originale maximum 15 pagini dactilografiate la 2 rînduri.

2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experiența practică din industrie, maximum 12 pagini dactilografiate la 2 rînduri.

3. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 14 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

4. Aparate sau instalații noi, propuneri de automatizare și mecanizare, maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

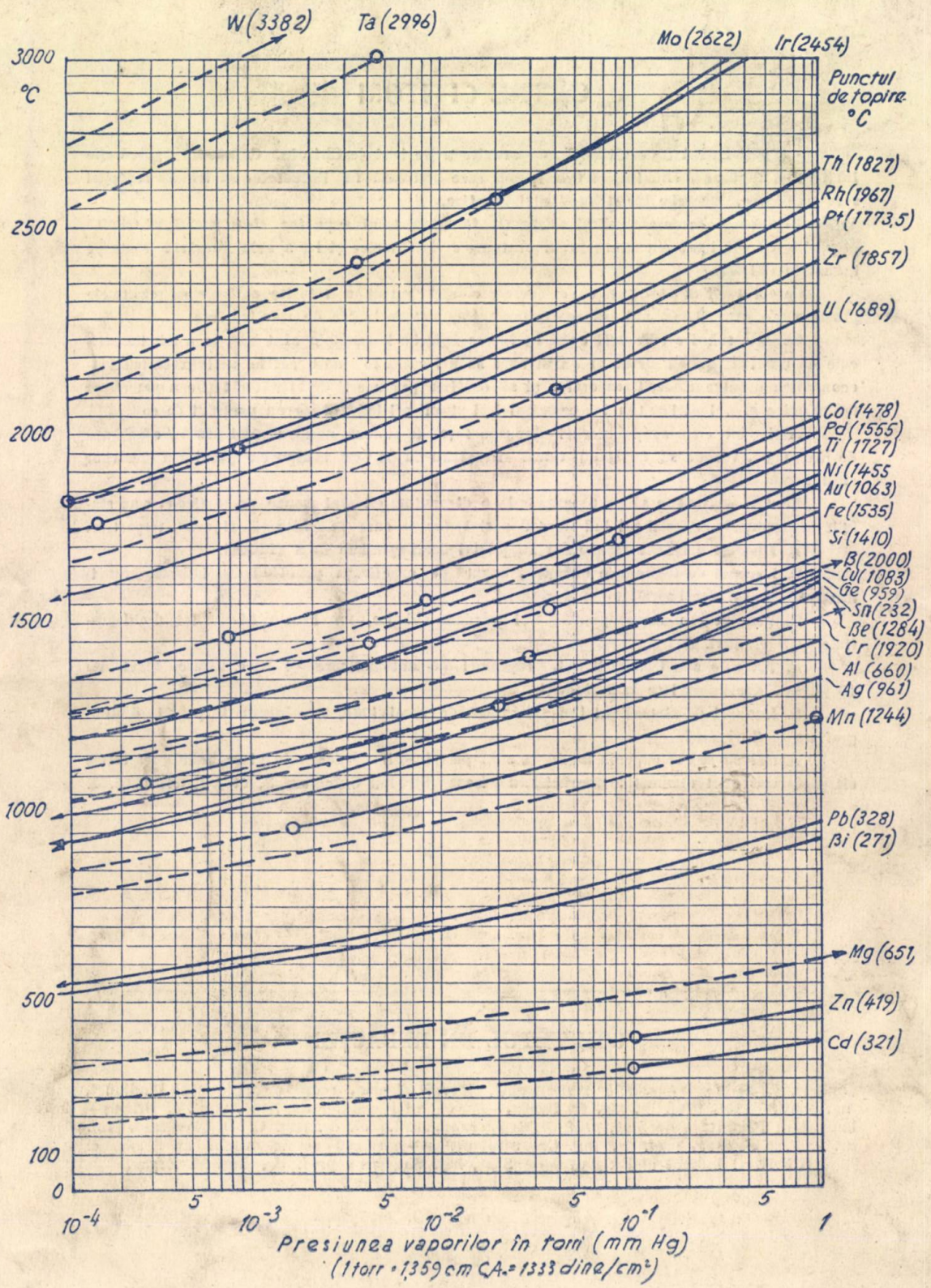
5. Lucrări de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoțite de desenele și legendele respective cît și de un scurt rezumat al lucrării, la adresa; Str. Ion Ghica nr. 3, etaj. I, telef. 4.66.68.

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **St. Lupan**, redactor responsabil adjunct, ing. **Edith Berai**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, — laureat al Premiului de Stat, conf. **I. Drimuș** — laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **C. Liteanu**, acad. prof. dr. ing. **C. D. Nenițescu**, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu** — membru corespondent al Academiei R.P.R. și laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

Presiunea de vapori a metalelor la diverse temperaturi



Cifrele de lîngă simbolurile metalelor indică punctul de topire.

Cda. 1111. Intreprinderea Poligrafică 3, București

LEI 5

E. 1446 d

KAT

Institut. de Documentare Tehnică
BUCUREȘTI
OBMEH - CBJIRE
VYMENA - WYMIANA
TAUSCH - CMEHA

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI CHIMICE ȘI AL ASOCIAȚIEI ȘTIINȚIFICE A INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR DIN R. P. R.

8

1956

SUMAR

Pag.

*** : 23 August 445
Al II-lea Congres al Asociaţiei Ştiinţifice a inginerilor şi tehnicienilor din R.P.R. . 446
*** : Realizări în domeniul cercetării chimice 447
A. Dăscălescu : Ciclonul şi multiciclonul în epurarea gazelor industriale 452
R. Grossman şi *L. Schwartz* : Cianamida de plumb, ca înlocuitor al miniului de plumb, în vopselele rezistente la acţiunea coroziunii atmosferice 459
M. Klang şi *F. Eşanu-Scheuerman* : Oxidarea parafinelor superioare spre alcooli . . . 462
A. Waitman şi *L. Racoveanu* : Determinarea conductometrică a oxidului de carbon . . 468
L. Badea : Analiza automată a gazelor în industria chimică 473
S. Dongorozi : Cristalizarea asimetrică . . . 480

LABORATOR

P. Spacu şi *Th. I. Pirtea* : O nouă metodă pentru dozarea gravimetrică şi volumetrică a argintului 481
NOTE 484
CRONICĂ 490
NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE 492
DOCUMENTARE 495
DIN ACTIVITATEA A.S.I.T. 504

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

*** : 25 августа 445
Второй съезд Научного общества инженеров и техников в РНР 446
*** : Новые достижения научно-исследовательской работы в области химии 447
А. Даскалеску : Циклон и мультициклон применяемый в очистке промышленных газов 452
Р. Гроссман и *Л. Шварц* : Цианамид свинца в качестве заменителя свинцового сурика в красках устойчивых к действию атмосферной коррозии 459
М. Кланг, и *Ф. Ешану-Шоерман* : Окисление высших парафинов в спирты 462
А. Вайтман и *Л. Раковяну* : Кондуктометрическое определение окиси углерода . . 468
Л. Бадя : Автоматический анализ газов в химической промышленности 473
С. Донгорози : Несимметрическая кристаллизация 480

ЛАБОРАТОРИЯ

П. Спаку и *Т. И. Пиртя* : Новый метод весового и объемного дозирования серебра 481
ЗАМЕТКИ 484
ХРОНИКА 490
ЗАРУБЕЖНАЯ ЭКОНОМИКА И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ 492
ДОКУМЕНТАЦИЯ 495
ИЗ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ А.С.И.Т. 504

SOMMAIRE

Page

*** : 23 Août 445
Le deuxième Congrès de l'Association scientifique des ingénieurs et techniciens dans la R.P.R. 446
*** : Réalisations dans le domaine de la recherche chimique 447
A. Dăscălescu : Le cyclone et le multicyclone dans l'épuration des gaz industriels . . 452
R. Grossman et *L. Schwartz* : Cyanamide de plomb comme remplassant du minium de plomb dans les couleurs résistentes à l'action de la corrosion atmosphérique 459
M. Klang et *F. Eşanu-Scheuerman* : L'oxydation des paraffines supérieures en alcools . 462
A. Waitman et *L. Racoveanu* : Dosage conductometrique de l'oxyde de carbon 468
L. Badea : Analyse automatique des gaz dans l'industrie chimique 473
S. Dongorozi : Cristallisation asymétrique . . 480

LABORATOIRE

P. Spacu et *Th. I. Pirtea* : Une nouvelle méthode pour le dosage gravimétrique et volumétrique de l'argent 481
NOTES 484
CHRONIQUE 490
NOTES ECONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES 492
DOCUMENTATION 495
DE L'ACTIVITÉ A.S.I.T. 504

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

*** : 23 August 445
Der zweite Kongress des wissenschaftlichen Verbands für Ingenieure und Tehniker in der R.V.R. 446
*** : Errungenschaften der chemischen Forschung 447
A. Dăscălescu : Zyklon und Multizyklon bei der Reinigung industrieller Gase 452
R. Grossman und *L. Schwartz* : Bleicyanamid als Mennigeersatz in luftkorrosionswiderstandsfähigen Farben 459
M. Klang und *F. Eşanu-Scheuerman* : Oxydation der höheren Paraffine bis zu den Alkoholen 462
A. Waitman und *L. Racoveanu* : Konduktometrische Bestimmung des Kohlenoxyds . . . 468
L. Badea : Automatische Gasanalyse in der chemischen Industrie 473
S. Dongorozi : Assymetrische Kristallisation . 480

LOBORATORIUM

P. Spacu und *Th. I. Pirtea* : Eine neue gewichtsanalytische und massanalytische Bestimmungsmethode für Silber 481
NOTEN 484
CHRONIK 490
INDUSTRIELLE UND WIRTSCHAFTLICHE NOTEN AUS ALLER WELT 492
DOKUMENTIERUNG 495
AUS DER A.S.I.T. TÄTIGKEIT 504

Országos Műszaki Könyvtár TULAJDONA

REZUMATE

A. Dăscălescu: Ciclonul şi multiciclonul în epurarea gazelor industriale

În cadrul acestui aticol se arată rezultatele ultimelor cercetări în acest domeniu şi posibilităţile practice de utilizare a ciclonului şi multiciclonului în industria chimică.

R. Grossman şi L. Schwartz: Cianamida de plumb ca înlocuitor al miniului de plumb în vopselele rezistente la acţiunea coroziunii atmosferice.

Autorii arată posibilitatea şi avantajele înlocuirii miniului de plumb cu cianamida de plumb în vopselele rezistente la acţiunea coroziunii atmosferice.

M. Klang şi Fanny Eşanu-Scheuerman: Oxidarea parafinelor superioare spre alcooli.

Alcooli graşi sulfataţi sînt detergenţi cu proprietăţi superioare săpunurilor şi altor detergenţi. Una din căile de obţinere a alcoolilor graşi saturaţi este oxidarea directă a parafinei în prezenţa anumitor catalizatori acizi.

Se prezintă încercările şi rezultatele obţinute la oxidarea directă a cîtorva tipuri de parafine în scopul obţinerii de alcooli graşi sintetici.

A. Waitman şi L. Racoveanu: Determinarea conductometrică a oxidului de carbon.

Autorii prezintă o metodă dinamică de dozare a oxidului şi bioxidului de carbon din atmosfera întreprinderilor industriale. Metoda se bazează pe absorbţia bioxidului de carbon (oxidul de carbon se trece în prealabil în CO_2) într-o soluţie diluată de NaOH şi apoi se măsoară conductibilitatea electrică a soluţiei rezultate.

Aparatul a fost realizat şi experimentat după documentaţii sovietice, în laboratorul de chimie al Institutului de cercetări ştiinţifice pentru protecţia muncii.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

А. Даскалеску: **Циклон и мультициклон для очистки промышленных газов.**

В статье приводятся результаты современных исследований в данной области и практические возможности применения циклонов и мультициклонов в химической промышленности.

Р. Гроссман и Л. Шварц: **Свинцовый цианамид как заместитель свинцового сурика в красителях устойчивых к действию атмосферной коррозии.**

В статье указывается на возможность применения и на преимущества замещения свинцового сурика свинцовым цианамидом в красителях, устойчивых к действию атмосферной коррозии.

М. Кланг и Фанни Ешану-Шейерман: **Окисление высших парафинов в спирты.**

Жирные сульфатированные спирты являются моющим веществами, обладающими свойствами качественно превосходящими мыло и другие виды моющих веществ.

Одним из способов выработки жирных насыщенных спиртов является непосредственное окисление парафина на определенных кислых катализаторах.

Описываются проведенные опыты и достигнутые результаты по непосредственному окислению ряда сортов парафина, с целью получения синтетических жирных спиртов.

А. Вайтман и Л. Раковяну: **Кондуктометрическое определение углеокиси.**

Авторы описывают динамический метод весового определения углеокиси в атмосфере промышленных помещений. Метод основан на поглощении углекислоты (CO переводится вначале в CO_2) разбавленным раствором NaOH, после чего производится замер электропроводности полученного раствора.

Аппарат сконструирован в химической лаборатории Научно-исследовательского института охраны труда на основе советской документации.

ZUSAMMENFASSUNGEN

A. Dăscălescu: **Das Zyklon und Multizyklon bei der Reinigung industrieller Gase**

Im Rahmen dieses Artikels gibt man die Ergebnisse der letzten Forschungen auf diesem Gebiete, wie auch die praktischen Möglichkeiten der Anwendungen des Zyklons und Multizyklons in der chemischen Industrie an.

R. Grossman u. L. Schwartz: **Bleicyanamid als Mennigeersatz in den luftkorrosionswiderstandsfähigen Farben.**

Es werden die Möglichkeiten und Vorzüge eines Ersatzes des Menniges mit Bleicyanamid in den gegen Korrosionseinwirkungen der Luft widerstandsfähigen Farben behandelt.

M. Klang und F. Eşanu-Scheuerman: **Oxydation der höheren Paraffine zu Alkoholen.**

Die sulfonierten Fettalkohole bilden eine bedeutende Klasse der Reinigungsmittel, die den Seifen und anderen Reinigungsmitteltypen sehr überlegene Eigenschaften besitzen.

Die direkte Oxydation des Paraffins in Gegenwart gewisser sauerer Katalisatoren, wie z. B. Borsäuere, ist eine Gewinnungsart der gesättigten Fettalkohole.

In diesem Artikel werden die Versuche und die erzielten Resultate bei der direkten Oxydation des festen Paraffins und anderer Paraffinetypen zwecks synthetischer Fettalkohole vorgeführt.

A. Waitman und L. Racoveanu: **Konduktometrische Bestimmung des Kohlenoxyds.**

Die Verfasser beschreiben eine dynamische Methode für die Gehaltsbestimmung des Kohlenoxyds und Kohlendioxyds in der Luft von industriellen Betrieben. Die Methode beruht auf der Absorbtion des Kohlendioxyds in einer verdünnter Lösung von NaOH (da Kohlenoxyd wird vorrerst in CO_2 übergeführt); die elektrische Leitfähigkeit der erhaltenen Lösung wird nacher gemessen.

Der Apparat wurde in dem chemischen Laboratorium des Instituts für wissenschaftliche Forschungen des Arbeitsschutzes nach sowjetischen Unterlagen, verwirklicht und versucht.

L. **Badea**: **Analiza automată a gazelor în industria chimică.**

Articolul tratează diferitele analizoare automate de gaze folosite în industria chimică din punct de vedere al principiului lor de funcţionare şi al aplicabilităţii.

Sînt arătate avantajele diverselor tipuri de analizoare şi modul obişnuit de instalare al unui aparat.

Л. **Бадя**: **Автоматичаекий анализ газов в химической промышленноети.**

Рассматриваются различные автоматические газовые анализаторы, применяемые в химической промышленности, с точки зрения принципа их действия и возможностей применения.

Приводятся преймущества и недостатки аппаратов и обычный способ их установки.

L. Badea: **Automatische Gasanalyse in der chemischen Industrie**

Der Artikel behandelt die verschiedenen in der chemischen Industrie verwendeten automatischen Gasanalyseapparate, hisichtlich ihres Arbeits- und Anwendungsprinzipes. Man beschreibt die verschiedenen, auf chemischer Absorbtion, termischer oder elektrischer Leitfähigkeit, Wärmeabsorbtion, magnetischer Empfindlichkeit und Absorbtion der infraroten Strahlen, beruhten Apparate.

Es werden auf die Vor — und Nachteile dieser Apparate wie auch auf die gewöhnliche Einrichtungsart derselben, hingewiesen.

S. **Dongorozi**: **Cristalizarea asimetrică.**

Se explică de ce unele heteropolisăruri se depun din soluţiile lor apoase numai în cristale dextrogire.

С. **Донгорози**: **Несиметрическая кристаллизация.**

Объясняется почему некоторые гетерополи-соли выделяются из их водных растворов в виде правовращающихся кристаллов.

S. Dongorozi: **Assymetrische Kristallisation.**

Es wird eine Erklärung dafür gegeben, weshalb einige Heteropolysalze aus ihren wässerigen Lösungen nur in dextrogirer Form kristallisieren.

P. **Spacu şi Th. I. Pirtea**: **O nouă metodă pentru dozarea gravimetrică şi volumetrică a argintului.**

Se propune o metodă nouă gravimetrică şi una volumetrică pentru dozarea argintului, bazate pe formarea combinaţiei: $Ag_2[Fe(CN)_5(NO)]$, care rezultă prin precipitarea ionilor de argint cu o soluţie de nitroprusiat de sodiu $Na_2[Fe(CN)_5(NO)]\cdot 2H_2O$.

Pentru dozarea gravimetrică poate fi folosită o soluţie neutră sau acidulată cu acid azotic, care conţine ionii de argint. Precipitatul obţinut prin tratare cu nitroprusiat de sodiu, la temperatura obişnuită se filtrează imediat, se spală cu apă distilată, cu alcool şi eter absolut, se usucă 15 minute în exicatorul de vid şi apoi se cîntăreşte. Factorul de transformare este 0,4998.

Metoda poate fi utilizată pentru dozarea argintului şi în cazul cînd acesta se găseşte în prezenţa plumbului şi zincului, aceste din urmă elemente putînd fi dozate sub formă de $PbCrO_4$, respectiv sub formă de $[Zn\ Py_2(SCN)_2]$.

Pentru dozarea volumetrică se titrează un volum exact măsurat de soluţie de nitroprusiat de sodiu $n/10$, cu soluţia analizat, care conţine ionii de argint. Sfîrşitul titrării se recunoaşte cu ajutorul eosinei, folosită ca indicator de adsorbţie.

П. **Спаку и Т. И. Пиртеа**: **Новый метод весового и объемного определения серебра.**

В этом сообщении предлагается новый весовой метод и новый объёмный метод определения серебра, основаный на образовании соединения $Ag_2\ [Fe\ (CN)_5\ (NO)]$, при осаждении ионов серебра раствором нитропрусиата натрия $Na_2\ [Fe\ (CN)_5(\ NO)]\cdot 2H_2O$.

Для весового определения можно использовать нейтральный или подкисленный азотной кислотой раствор, содержащий ионы серебра.

Полученный осадок при обычной температуре фильтруется немедленно, промывается дистиллированной водой, абсолютными спиртом и эфиром, сушится 15 минут в вакуумном эксикаторе и затем взвешивается. Фактор превращения 0,4998.

Метод можно использовать для определения серебра также в присутствии свинца и цинка; последние элементы определяются в виде соединений $PbCrO_4$ соответственно $[ZnPy_2(SCN)_2]$.

Для объёмного определения титрируется определённый объем раствора нитропрусиата натрия 0,1 N с анализирующим раствором, содержащим ионы серебра.

Конец титрования определяется с помощью эозина, использованного как адсорбционный индикатор.

P. Spacu und Th. I. Pirtea: **Eine neue gewichtsanalytische und massanalytische Bestimungsmethode für Silber.**

Es wird eine neue gewichtsanalytische und massanalytische Methode zur Bestimmung des Silbers vorgeschlagen, begründet auf die Bildung von $Ag_2[Fe(CN)_5(NO)]$. Diese Verbindung entsteht beim Fällen von Silberionen mit einer Lösung von Natriumnitroprussiat: $Na_2[Fe(CN)_5(NO)].2H_2O$.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung kann eine neutrale oder eine mit Salpetersäure angesäuerte Lösung, welche die Silberionen enthält, benützt werden. Bei Behandlung dieser Lösung mit Natiumnitroprussiat, bei gewöhnlicher Temperatur, entsteht ein Niederschlag, welcher sofort filtriert wird, dann mit distiliertem Wasser, mit Alkohol und mit absolutem Äther gewaschen, im Exikkator 15 Minuten getrocknet und schliesslich gewogen wird. Der Umwandlungsfaktor ist 0,4998.

Dieselbe Methode kann auch zur Bestimmung des Silbers in Gergenwart von Blei und Zink benützt werden. Die letztgenannten Elemente können als $PbCrO_4$, bzw. als $[ZnPy_2(SCN)_2]$ bestimmt werden.

Zur massanalytischen Bestimmung des Silbers wird ein genau gemessenes Volumen einer 1/10 Natriumnitroprussiatlö — sung mit der analysierten Lösung, welche Silberionen enthält, titriert. Als Adsorbtionsfaktor wird Eosin benützt. Man kann nur diejenigen Lösungen von $AgNO_3$ in Wasser benützen, die keine andere Säuren oder Elektrolyte enthalten.

Országos Műszaki Könyvtár TULAJDONA

REVISTA DE CHIMIE

ANUL VII N-rul 8 AUGUST 1956

23 AUGUST

Pe întregul cuprins al patriei noastre se sărbătorește cu nestăvilit entuziasm a 12-a aniversare a eliberării Romîniei de sub jugul fascist.

Sărbătoare scumpă poporului nostru, ea amintește și va aminti mereu fiecăruia de 23 August 1944 — zi ce a constituit expresia hotărîrii neclintite a poporului de a lua în propriile mîini soarta sa și viitorul patriei. In timp ce trupele fasciste erau zdrobite de către eroica Armată Sovietică, sub conducerea partidului, s-a înfăptuit acțiunea coordonată a forțelor patriotice populare și a soldaților, ofițerilor și generalilor patrioți din armată, acțiune care a dus la ieșirea Romîniei din războiul hitlerist.

Ziua de 23 Agust a devenit ziua eliberării naționale a Romîniei. Alături de glorioasa Armată Sovietică 15 divizii ale armatei române au luptat eroic pentru zdrobirea fasciștilor pe meleagurile Transilvaniei, Ungariei și Cehoslovaciei.

Aceste amintiri scumpe ce ni le prilejuiește în fiecare an sărbătorirea zilei de 23 August, s-au întipărit cu litere de aur în cartea istoriei patriei noastre.

Dar, tradiționala sărbătoare ne dă ocazia pentru a face un bilanț al victoriilor și realizărilor remarcabile obținute de poporul nostru muncitor.

Intreaga față a patriei noastre s-a schimbat, transformîndu-se într-un imens șantier al construcției pașnice, al unei vieți noi, socialiste.

Intr-adevăr, față de anul de vîrf al economiei dinainte de război, anul 1938, volumul producției industriale este de 2,9 ori mai mare. Au fost create noi ramuri industriale, care nu existau în vechea Romînie: producția de utilaj petrolifer, de utilaj minier, de utilaj energetic, de tractoare, mașini agricole și camioane, sectoare noi ale industriei chimice și altele. Industria noastră socialistă este o temelie puternică a dezvoltării și mecanizării întregii economii naționale.

Industria chimică, ramură importantă a industriei noastre grele, aduce un aport substanțial în făurirea unei vieți din ce în ce mai bună, mai fericită.

Strădaniile depuse de muncitorii și tehnicienii chimiști pentru îndeplinirea directivelor celui de al doilea Congres al partidului își arată roadele.

In cursul primului semestru al anului ei au îndeplinit planul producției globale în proporție de 108,5%, întrecînd cu 17,1% realizările din perioada corespunzătoare a anului trecut. In acest timp, s-au produs peste plan cu 9,9% mai multe anvelope, cu 3,7% mai multă penicilină și cu 55% mai multe îngrășăminte fosfatice. De asemenea, sarcinile de plan privind producția de negru de fum au fost depășite cu 6%, iar la coloranți cu 5,7%. Măsurile tehnico-organizatorice luate, cum și îmbunătățirea procedeelor tehnologice au dus la creșterea productivității muncii pe primele cinci luni, cu 6,1% față de plan.

La aceste realizări însemnate, la depășirea sarcinilor de plan semestriale au adus o contribuție valoroasă muncitorii și tehnicienii Combinatului Chimic din Orașul Victoria, ai Combinatului chimic nr. 2, ai Uzinelor Chimice din Turda, ai Intreprinderii Carbochim și altele.

Nu de mult, drept răsplată a muncii depuse și a realizărilor obținute, colectivul de muncă al Combinatului Chimic din orașul Victoria a fost distins cu Steagul Roșu al Consiliului Central al Sindicatelor, remițîndu-i-se și un premiu de 550 000 lei. Acest fapt a bucurat pe toți muncitorii și chimiștii din industria noastră chimică.

Marea sărbătoare națională a poporului nostru va fi întîmpinată de către lucrătorii din sectorul chimic — ca dealtfel de toți oamenii muncii — cu noi succese în muncă, intensificînd întrecerea socialistă, pentru o viață nouă și fericită al cărei drum luminos a fost deschis de 23 August.

AL II-LEA CONGRES AL ASOCIAȚIEI ȘTIINȚIFICE A INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR DIN R. P. R.

COMUNICAT

Consiliul Central A. S. I. T. a hotărît convocarea Congresului al II-lea al Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. în luna noiembrie a. c., cu următoarea ordine de zi:

1. *Darea de seamă a Consiliului Central A.S.I.T. asupra activității Asociației.* (Raportor acad. N. Profiri - președintele A. S. I. T.).

— *„Introducerea și extinderea tehnicii noi în industria socialistă a R. P. R."* (Raportor prof. Șt. Bălan – membru corespondent al Academiei R.P.R., vicepreședinte al A.S.I.T.).

– *„Organizarea științifică a producției în întreprinderile industriale din R.P.R."* (Raportor prof. C. Atanasiu – membru al Biroului Consiliului Central A.S.I.T.).

– *„Introducerea tehnicii noi și organizarea științifică a producției agricole socialiste în R. P. R."* (Raportor acad. G. Ionescu-Sișești și prof. N. Giosan).

– *„Pregătirea și folosirea cadrelor tehnico-inginerești în R.P.R."* (Raportor acad. E. Carafoli – vicepreședinte al A.S.I.T. și prof. T. Tănăsescu – membru corespondent al Academiei R.P.R., vicepreședinte al A.S.I.T.).

2. *Raport asupra statutului modificat al Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor* (Raportor ing. O. Rusu – Prim Secretar al A.S.I.T.).

3. *Alegerea Consiliului Central A. S. I. T. și a Comisiei de revizie.*

Lucrările Congresului se vor desfășura în ședințe plenare și ședințe pe secții de specialitate.

Realizări în domeniul cercetării chimice

O privire asupra muncii de cercetare desfășurată în primul an din cel de al doilea cincinal, va arăta, în afară de numeroase realizări importante, modul în care institutele de cercetări departamentale sprijină industria chimică pentru îndeplinirea sarcinilor trasate de Congresul al II-lea al Partidului Muncitoresc Romîn.

Sectorul chimic dispune astăzi de șapte institute de cercetări departamentale, în afară de laboratoarele centrale și de uzină, unde se desfășoară o intensă activitate începînd cu studiile tehnico-economice, cercetările în fază de laborator și terminînd cu proiectarea, realizarea și experimentarea în stații pilot.

Activitatea institutelor de cercetare se profilează în primul rînd pe ajutorul tehnic dat întreprinderilor chimice, prin îmbunătățirea tehnologiei de fabricație, automatizarea proceselor tehnologice, valorificarea deșeurilor și reducerea procentului de rebuturi, punerea la punct a unor metode noi și rapide de analiză, inclusiv elaborarea unor norme sau STAS-uri, care reglementează tipurile de produse fabricate și calitatea lor. In afară de aceasta, institutele urmăresc o serie de probleme care au aplicație într-un viitor mai mult sau mai puțin apropiat. Aici cercetările sînt axate îndeosebi pe punerea în valoare a bogățiilor și materiilor prime din țară, elaborarea unor produse noi necesare economiei naționale, crearea unor procedee noi de fabricație și elaborarea unor metode noi de analiză. In ultimul timp, cercetările de perspectivă capătă din ce în ce mai mult un caracter original, bucurîndu-se de aprecierea cercurilor de specialitate din alte țări.

In activitatea depusă atît pe linia ajutorului tehnic acordat întreprinderilor, cît și pe plan de perspectivă, institutele departamentale de cercetări sînt elementul de bază pentru introducerea tehnicii noi în sectorul chimic. In colaborare cu proiectarea, institutele de cercetări au datoria să depună toate străduințele pentru ca noile întreprinderi sau secții care se construiesc sau se vor construi, să corespundă ultimelor cuceriri ale științei și tehnicii.

Crearea în ultimii ani a unor institute noi: PETROCHIM, CHIMIGAZ, ICPSH și ICAB a dat posibilitatea extinderii și specializării muncii de cercetare în domenii importante ca: petrochimia, valorificarea chimică a gazului metan, valorificarea chimică a celulozei și stufului și problemele de antibiotice. Sprijinul acordat de Partid și Guvern la crearea bazei materiale necesare cercetării moderne, a însemnat o contribuție hotărîtoare în desfășurarea unei munci rodnice a cărei rezultate încep să se concretizeze și care au arătat totodată capacitatea tehnicienilor din institute și întreprinderi.

Realizări în domeniul chimiei anorganice

In domeniul chimiei anorganice, cercetările au fost îndreptate asupra produselor cu cea mai mare importanță, atît pentru sector, cît și pentru întreaga economie națională. Începînd cu anul 1954, o brigadă complexă, formată din tehnicieni de la ICECHIM și Combinatul Chimic nr.2, a trecut la studierea procesului tehnologic pentru îmbunătățirea fabricației acidului sulfuric. Prin intensificarea indicelui de utilizare a cuptoarelor de prăjire a piritelor cu reducerea procentului de sulf în cenușă și ameliorarea condițiilor de funcționare a celorlalte agregate (camere, turnuri, instalația de concentrare, etc), s-a obținut o mărire cu 20% a capacității de producție la acid sulfuric monohidrat.

Ca urmare a trecerii sectorului de metale neferoase în cadrul Ministerului Industriei Chimice, cercetările ICECHIM-ului pe linia acidului sulfuric au fost extinse la fabricile de acid sulfuric „Gh. Gheorghiu-Dej", „1 Mai" și „Zlatna".

Tehnologia fabricării acidului sulfuric se va îmbogăți prin studiul prăjirii piritelor sărace, în pat fluidizat. Prăjirea piritelor în cuptoare cu ardere turbulentă permite să se utilizeze în fabricația acidului sulfuric și piritele sărace în sulf (cu un procent de 15 — 20 % sulf flamabil). Cercetările în acest scop se fac de către ICECHIM, într-o instalație pilot, la uzinele „Petru Poni".

In vederea sprijinirii producției, precum și a dezvoltării unei industrii puternice de amoniac și acid azotic, s-a creat o grupă de cercetări în cadrul IPROCHIM-ului și un laborator la Combinatul Chimic „I.V.Stalin", care se ocupă numai de problemele privind fabricația amoniacului și a îngrășămintelor azotoase.

Pentru asigurarea agriculturii cu un număr cît mai variat de îngrășăminte chimice, s-a trecut și la studierea micro-îngrășămintelor. In acest scop s-a trimis ICAR-ului spre experimentare ca microîngășământ în cultura cartofilor zgura ce rezultă la fabricarea feromanganului.

S-au realizat, la uzinele „9 Mai", cu asistența ICECHIM-ului, îngrășăminte pentru horticultură legumicultură și pomicultură, care au fost puse în vînzare pentru micii cultivatori. Prin întrebuințarea acestor îngrășăminte se obțin producții sporite de legume și fructe.

Pentru dezvoltarea lucrărilor privind valorificarea zăcămintelor de săruri de potasiu din R.P.R., s-a

s-a constituit o brigadă formată din ingineri chimiști cercetători, în colaborare cu geologi și ingineri de mine. Valorificarea zăcămintelor potasice este în faza de laborator, unde s-a obținut un îngrășămînt potasic și un ciment portland din nisipuri glauconitice, urmînd a se trece la experimentări în pilot. Incă din anul 1953 se studiază problema fabricării acidului sulfuric din gips. Mărirea producției de acid sulfuric prevăzută în planul de dezvoltare, include și fabricația din gips. Se mai fac o serie de încercări semi-industriale pentru obținerea acidului sulfuric din bauxită și gips.

Ingrășămintele chimice, produse de o deosebită importanță pentru agricultură, au constituit o preocupare de bază a institutelor noastre de cercetări. Asistența tehnică dată de ICECHIM la secția de superfosfat a uzinei „Petru Poni" a avut ca efect o îmbunătățire calitativă în ceea ce privește conținutul în P_2O_5. Producția de acid sulfuric nefiind suficientă pentru obținerea cantității de îngrășăminte fosfatice cerute de agricultură, s-au cercetat și alte metode de obținere a acestor îngrășăminte. Astfel s-a realizat într-un pilot la Combinatul Chimic nr.2, o cantitate de termofosfați magnezieni care a fost pusă la dispoziția ICAR-ului pentru experimentări pe teren. In același scop se cercetează la ICECHIM următoarele probleme:

— Precipitat din fosfați naturali, atacați cu bisulfat de sodiu;

— Tratarea fosfaților cu acid azotic, procedeul nitrocarbonic;

— Obținerea unui îngrășămînt fosfatic prin calcinarea apatitei cu clorură de sodiu și nisip.

Plecînd de la minereurile de mangan care se găsesc în țara noastră, s-au efectuat numeroase cercetări pentru obținerea bioxidului de mangan electrolitic, sulfatului de mangan, permanganatului de potasiu, etc, produse cerute de industria metalurgică, electrotehnică, farmaceutică și industria de sinteză organică.

S-a dat o largă dezvoltare cercetării pe linia sărurilor anorganice, prin înființarea în cadrul ICECHIM-ului a unui sector de săruri. Se urmărește în prezent obținerea sărurilor de potasiu, vanadiu, titan, aluminiu, etc.

O importanță deosebită pentru sectorul anorganic o prezintă soda amoniacală și produsele clorosodice. Dat fiind rezervele masive de sare existente în țara noastră, se prevede pentru aceste produse o puternică dezvoltare a capacităților de producție.

ICECHIM a elaborat în 1954 și 1955 studii privind purificarea gazelor de CO_2 la cuptoarele de var, studii privind productivitatea, răcirea și filtrarea bicarbonatului de sodiu, la coloanele de precipitare.

Se studiază, de asemenea, purificarea saramurii prin procedeul cu sodă-var pentru uzina de sodă amoniacală nr.2.

In vederea obținerii sodei electrolitice s-au studiat numeroase tipuri de celule și pile, cu o productivitate cît mai ridicată și consumuri de materii prime și utilități reduse.

Preocupări pentru ridicarea continuă a nivelului tehnic în sectorul chimic există și la colectivele de tehnicieni din uzine. Astfel:

— Tehnicienii de la fabrica „Timiș" au reușit să dea o producție industrială de sulfit de sodiu cristalizat, pentru uz fotografic, prin valorificarea gazelor de SO_2, rezultate la fabricarea ultramarinului.

— La fabrica de acid sulfuric nr.2, prin schimbarea procesului tehnologic de inițiere a sobei de contact cu vanadiu, s-a obținut o creștere a randamentului de transformare a gazelor sulfuroase, de peste 97 %, față de sobele de contact ale uzinei „Petru Poni" care au un randament de 90%. In același timp, productivitatea a crescut cu 16%.

— Colectivul de tehnicieni de la CARBOCHIM a făcut încercări privind fabricarea electrozilor grafitați, cu simplificarea procesului tehnologic de coacere și grafitare. Acest procedeu pe lîngă dublarea capacității de producție, a dus la obținerea unor electrozi de calitate bună și la reducerea completă a deșeurilor.

Realizări în domeniul chimiei organice

In ramura chimiei organice, centrul de greutate al cercetărilor este reprezentat de problemele valorificării chimice a țițeiului și gazelor naturale.

Privitor la realizările unor procedee noi de fabricație menționăm lucrările executate la ICECHIM, legate de aplicarea patului fluidizat, la obținerea butadienei din alcool etilic. Aplicînd procedeul la transformarea alcoolului etilic în butadienă se realizează reacția într-o singură treaptă, obținîndu-se o butadienă de aproximativ 90% puritate, cu un randament ridicat. Este interesant să arătăm aici că acest nou procedeu a stîrnit interesul chimiștilor din alte țări, U.R.S.S., Franța, ceea ce dovedește importanța lui pentru industria cauciucului sintetic. Independent de cercetările menționate, institutul PETROCHIM realizează o instalație semi-industrială de obținere a butadienei după o altă metodă.

Alte noi procedee sînt cercetate de institutul PETROCHIM și anume: hidratarea directă a etilenei la alcool etilic și oxidarea directă a etilenei care furnizează oxid de etilenă. Aceste procedee aplicate de puțin timp, în străinătate, prezintă avantajul că se lucrează într-o singură fază, cu randamente și conversii ridicate. Alte avantaje ar fi eliminarea consumului de clor în cazul oxidării directe a etilenei, deoarece vechiul procedeu trecea prin faza de etilenclorhidrină. Metoda hidratării directe elimină pe de altă parte consumul ridicat de acid sulfuric, care apare la hidratarea indirectă.

Importanță deosebită în industria petrochimică prezintă olefinele necesare chimizării ulterioare, care pot fi obținute atît din gazele de cracare, cît și din gazele de sondă. Un colectiv al institutului PETROCHIM lucrează la pirogenarea gazelor de sondă, în vederea obținerii acestor olefine. O asemenea instalație, cu caracter semi-industrial, va permite alimentarea celorlalte sectoare de cercetări care folosesc ca materii prime acetilena, etilena și propilena, urmînd ca mai tîrziu să se realizeze și unitatea industrială.

Asigurarea cu materii prime lichide, rezultate din diverse fracțiuni ale prelucrării țițeiului, formează, de asemenea, obiectul unor cercetări. In afară de cercetările la scară pilot, care urmăresc îmbogățire a conținutului de aromate (benzen, toluen, xileni) în anumite fracțiuni de benzine, institutul PETROCHIM în colaborare cu ICECHIM studiază problema separării ciclohexanului din benzine. Obținerea hidrocarburilor aromatice și a ciclohexanului pe aceste căi va asigura baze de materii prime fabricației de mase plastice, fibre sintetice, fenol și alți intermediari.

Cercetările institutelor au îmbrățișat și valorificarea complexă a materiilor prime obținute din prelucrarea țițeiului. Astfel, la ICECHIM, s-au terminat în fază de laborator, cercetările privind obținerea fenolului și acetonei din benzen și propilenă, urmînd ca procedeul să fie experimentat în stație pilot. Transformarea etilenei în polietilenă, după o tehnică nouă de polimerizare la presiuni joase, este studiată de ICECHIM în colaborare cu Academia R.P.R. Metoda originală adoptată și rezultatele obținute permit realizarea instalației pilot, încă în cursul acestui an. Față de procedeul clasic, polimerizarea la presiuni joase în prezența unor catalizatori organo-metalici, are avantajul unei aparaturi mult mai simple și a folosirii etilenei de concentrație mai scăzută. In paralel se fac cercetări asupra structurii și capacității de prelucrare a polimerului.

Etilena va fi valorificată și la obținerea etilbenzenului, respectiv a stirenului, într-o instalație semi-industrială în curs de proiectare și construcție la PETROCHIM. Etilbenzenul obținut intermediar se va folosi în parte la sinteza cloromicetinei, după un procedeu original pus la punct de Academia R.P.R. și Institutul chimico-farmaceutic, Filiala Cluj. Restul de etil-benzen va fi dehidrogenat la stiren, iar acesta transformat în polistiren.

Tot din domeniul petrochimiei fac parte cercetrile întreprinse de ICECHIM îm legătură cu oxidarea parafinei și valorificara produselor obținute de la oxidare. Astfel, pornind de la acizii sintetici C_5—C_{10} și glicerină, s-au sintetizat o serie de plastifianți pentru clorura de polivinil. Rezultatele bune obținute cu noul tip de plastifianți, justifică punerea în funcțiune a unei instalații semi-industriale.

O importantă valorificare chimică a unor fracțiuni lichide petrolifere (motorină, lampant) este folosirea lor în sinteza detergenților. Două colective din cadrul ICECHIM au realizat detergenți de tip mersoli și alchil-aril - sulfonați. Rezultatele cercetărilor au fost transpuse în practică prin fabricarea la scară industrială a detergenților alchil-aril - sulfonici. Separat se continuă cercetările pentru obținerea unor tipuri noi de detergenți: alcooli grași sulfonați, alchil-aril-sulfonați pe bază de motorină de cracare, ș.a.

Nu mai puțin importante sînt cercetările și rezultatele obținute în domeniul chimizării gazului metan.

Folosirea gazului metan ca atare la fabricarea derivaților săi clorurați a fost realizată într-o instalație pilot la CHIMIGAZ. Pe baza rezultatelor obținute se va trece la amenajarea unei instalații semi-industriale, a cărei producție va fi repartizată diferitelor sectoare industriale.

Obținerea unor sorturi superioare de negru de fum, cum este negrul de fum de culoare pentru industria poligrafică, a fost experimentată tot în cadrul CHIMIGAZ. Un ajutor direct dat fabricilor de negru de fum îl constituie realizarea granulatorului introdus din anul 1956 la fabrica de negru de canale.

Experimentarea prototipului începută de ICECHIM și continuată de CHIMIGAZ în colaborare cu Combinatul Chimic nr. 8, a permis construirea unui nou granulator, care va fi folosit în fabrica de negru de furnal.

S-au continuat, de asemenea, cu stăruință, cercetările privind obținerea acetilenei din metan. Astfel, ICECHIM urmărește cracarea metanului în curent alternativ și un procedeu termofor de obținere a acetilenei, în timp ce la CHIMIGAZ sînt în curs lucrările de proiectare și construcție ale unei instalații pilot de obținerea acetilenei printr-un procedeu regenerativ.

Cercetările în legătură cu valorificarea chimică a metanului nu se opresc aici. Institutul CHIMIGAZ experimentează în pilot procedeul de obținere a acidului cianhidric din gaz metan și amoniac, pe baza unui proces tehnologic întocmit de ICECHIM. Se cercetează la scară pilot și utilizările acidului cianhidric pe linia nitrilului acrilic și a acetoncianhidrinei, intermediar la obținerea metacrilatului de metil. Desăvîrșirea cercetărilor va fixa elementele principale pentru realizarea ulterioară a unităților industriale.

Preocuparea de a introduce tehnica nouă în întreprinderi s-a concretizat prin realizarea de către CHIMIGAZ a unei instalații de oxid de carbon, care va fi folosită în cadrul Combinatului Chimic nr. 8, la fabrica de formoxal, modificîndu-se procedeul aplicat în prezent.

In ceea ce privește transformarea acetilenei în diferiți monomeri, pentru sinteza maselor plastice, menționăm cercetările ce se execută de ICECHIM în colaborare cu Stația Experimentală nr. 2, în scopul de a obține clorură de vinil din acetilenă diluată. Rezolvarea acestei probleme va permite eliminarea fazei de concentrare, folosind direct acetilena diluată în fabricarea clorurii de vinil. Se continuă, de asemenea, cercetările asupra copolimerilor clorurii de vinil, clorurii de polivinil clorurată, cloroprenului, derivaților acetatului de polivinil, etc.

Munca de cercetare a institutelor nu se limitează numai la problemele de chimizare a țițeiului și gazului metan. Institutul ICECHIM, prin sectorul de coloranți, aduce o contribuție prețioasă la dezvoltarea acestei ramuri a industriei chimice. Rezolvarea sintezei coloranților de tip Sirius, a maron-ului Igenal, a brunului de crom K *și a unor intermediari (acidul 5—aminosalicilic, paracloraminofenolul, acidul fenil* J*) reprezintă o parte din aceste preocupări. Sectorul de coloranți a dat și o masivă asistență fabricilor de coloranți „Colorom" și „Spic".*

Dintre problemele mai importante de asistență tehnică amintim la „Spic" acidul Cleve, baza de roșu R C, naftol A S, iar la „Colorom" verdele malachit, sulfocianina, acidul gama. Pentru a ușura obținerea unor produse de calitate, se lucrează la îmbunătățirea controlului pe faze și la elaborarea unor metode de analiză rapide, pentru o serie de intermediari principali (acid gama, benzidină, beta-naftol, acid H*).*

În domeniul produselor tanante și a auxiliarilor pentru industria textilă și pielăriei, s-a realizat de către ICECHIM, în colaborare cu fabrica „Taninul" extractul din conuri de molid; se lucrează la produse pentru înălbire optică a fibrelor de celuloză și în colaborare cu Ministerul Industriei Ușoare, este în curs montarea unei stații pilot, pentru obținerea lanolinei.

Ca asistență tehnică menționăm cea de la fabrica de clei București, privind îmbunătățirea fabricației cleiului de piele și oase, cum și de la fabrica chimică Timișoara, în problema îmbunătățirii calității alcoolilor grași sulfonați.

La produsele care se obțin în stațiile semiindustriale s-au efectuat o serie de îmbunătățiri. Astfel, s-a realizat modernizarea procedeului de fabricare a sulfatiazolului (faza aminotiazol), s-au adus o serie de îmbunătățiri și simplificări instalației de clorură de vinil, s-a reorganizat și reamenajat secția de reactivi. Ca realizări mai importante menționăm: secția de prelucrare a maselor plastide, instalația de cloropren, polimeri din acetat de vinil, (alcool polivinilic, acetali vinilici), instalația de clorat de potasiu, instalația de fosfatare.

Trecînd la cercetările din sectorul de medicamente, este necesar să arătăm că înainte de 1948, nu a existat în țară o industrie de medicamente, astfel că în acest domeniu totul a trebuit să fie creat. Institutul de cercetări chimico-farmaceutice a dat un sprijin substanțial, axîndu-se obiectivele sale de cercetare pe problemele de producție. Institutul s-a ocupat intens de numeroase aspecte și greutăți din fabricile de medicamente, cum ar fi de pildă, fabricația de fenacetină, acid p-aminobenzoic, atropină, insulină, cloramină. Totodată, au fost elaborate metode de condiționare și norme de control, elemente care au contribuit la îmbunătățirea calității produselor.

Activitatea institutului de cercetări chimico-farmaceutice s-a îndreptat însă, și în direcția elaborării proceselor tehnologice pentru produsele noi, parte asimilate de sectorul productiv, parte în curs de asimilare. Cele mai importante realizări sînt:

— hipoveralul, fracțiunea alcaloidică amorfă purificată din steregoae (veratrum album), cu acțiune hipotensivă;

— dimetil-aminopropil-fenotiazina, antihistaminic cu acțiune certă;

— fenil-butazon (butazolidina) antireumatic și analgezic modern;

— metilamino-sulfonamida, diuretic, pe bază nouă, lipsit de mercur și teofilină;

— inozitolul, remarcabil factor antianemic cu acțiune foarte bună în combaterea deranjamentelor metabolismului grăsimilor;

— pelentanul (etilhidroxicumarinil acetat) anticoagulant cu acțiune sigură și controlabilă;

— rutina, glucozid purificat extras din hrișcă cu acțiune de normalizare a permeabilității capilare;

— parkinsanul, medicament folosit în parkinsonism.

Pentru studiul problemelor de antibiotice a fost creat în 1955, Institutul de cercetări antibiotice (ICAB), care și-a îndreptat cercetările în direcția sprijinirii industriei de antibiotice. Institutul a

adus o contribuție valoroasă în punerea la punct a fabricației de penicilină, la stabilirea metodelor de control și la instruirea personalului tehnic din fabrică.

Deși înființat de scurt timp, s-au pus la punct două produse noi, procain penicilina și dibenzil-etilendiamin penicilina. Ambele sînt produse cu acțiune de depozit, ultimul în special, dînd un spectru activ, chiar la două săptămîni după administrare. Procain penicilina a și intrat în producție, iar derivatul al doilea este în curs de experimentare la Ministerul Sănătății.

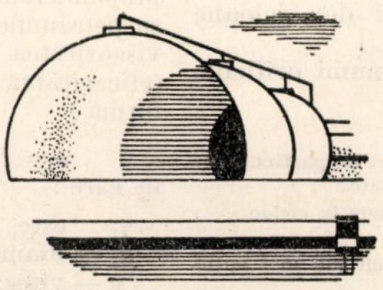
Pentru sectorul agricol, industria chimică produce înafară de îngrășăminte, o serie de substanțe folosite în combaterea dăunătorilor și bolilor la plante. Sectorul de cercetări agrochimice, creat în scopul dezvoltării producției de antidăunători, a înregistrat o serie de rezultate frumoase. Fabricarea herbicidului 2,4 — D într-o instalație semi-industrială, a unui antigerminativ în stație pilot, a unui raticid, într-o instalație industrială, a concentratului de izomer gama din hexaclorciclohexan, reprezintă cîteva din problemele cercetate de sector și trecute în producție.

In ceea ce privește cercetările în curs, se experimentează obținerea insecticidelor organice cu fosfor, a derivaților herbicidului 2,4 — D, a preparatelor pentru combaterea fusicladiului pe bază de ditiocarbamați de zinc. Pentru experimentarea pe teren a preparatelor sintetizate în laborator sau în instalații pilot, s-a înființat o secție de control agrobiologic, care dispune de terenuri de experimentare. Rezultatele obținute, folosesc la îmbunătățirea calității produselor înainte de a fi experimentate pe scară largă de ICAR și introduse în fabricație industrială. Aceste două secții colaborează neîntrerupt cu ICAR-ul, Ministerul Agriculturii, Ministerul Silviculturii și Ministerul Sănătății, păstrînd astfel o legătură permanentă cu nevoile terenului.

Unul din ultimile institute de cercetare create în cadrul Ministerului Industriei Chimice este Institutul de cercetări și proiectări pentru stuf, celuloză și hîrtie (ICPSH). Ca bază de experimentare, institutul posedă o stație pilot pentru fabricarea celulozei și este în curs de organizare stația semi-industrială pentru pasta semichimică cu fierbere continuă din stuf.

Sectorul pentru tehnologia stufului posedă stațiunea experimentală pentru amenajarea terenurilor stuficole și recoltarea mecanizată a stufului. Preocupările principale de cercetare ale institutului se îndreaptă către industrializarea și valorificarea stufului în scopuri papetare, construcția noilor unități și introducerea tehnicii înaintate în sectorul industrial al celulozei, hîrtiei și cartoanelor.

Prezentarea cîtorva aspecte ale muncii de cercetare dusă în cadrul sectorului chimic, arată, pe lîngă complexitatea problemelor ce se ridică și realizările mai importante din fiecare domeniu. Deși sarcinile industriei chimice în cel de al doilea cincinal sînt foarte vaste, putem privi înainte cu încredere, fiind convinși că cercetătorii noștri nu vor precupeți nici un efort pentru realizarea lor.



CICLONUL ŞI MULTICICLONUL IN EPURAREA GAZELOR INDUSTRIALE

Ing. A. DĂSCĂLESCU
Laureat al Premiului de Stat

Epurarea gazelor industriale înainte de evacuarea lor în atmosferă, a devenit o preocupare dominantă şi o caracteristică a civilizaţiei moderne. Ea constitue o cerinţă de higienă a locuitorilor marilor centre industriale, a căror atmosferă este invadată de particule de cenuşă şi cărbune nears, de negru de fum, gudroane, etc, evacuate din focarele centralelor termice din ce în ce mai puternice; în acelaşi timp este o măsură legată de economia întreprinderilor care prelucrează în cuptoare materiale degajînd pulberi preţioase sau nocive.

În străinătate, legi severe limitează încărcarea admisibilă a gazelor evacuate prin coşurile uzinelor, în funcţie de înălţimea acestora; în Olanda [4] de exemplu, pentru un coş de 50 m înălţime se admite o încărcare de 1 g/m³ *N*, iar pentru 100 m înălţime, maximul admisibil este de 4 g/m³ *N*. Pe de altă parte, particulele mai mari de 50 μ nu pot depăşi 2,5% din totalul pulberilor eliminate în atmosferă.

Într-un studiu publicat în R. F. G. [13] s-a arătat că numai în centralele termice se aruncă în atmosferă 1 430 000 tone cărbune anual. Apoi 340 000 tone cărbuni de la spălătorii, 48 000 tone fier, 12 000 tone cupru, 7 350 tone zinc, 4 000 tone plumb, 150 000 tone ciment. Sînt cifre impresionante care arată importanţa unei epurări cît mai avansate.

Printre variatele mijloace utilizate pentru epurarea acestor gaze unul dintre cele mai simple, mai ieftine şi mai eficace pentru pulberile peste 10 μ este ciclonul şi varianta sa — multiciclonul.

Teoria ciclonului

Ciclonul constituie un aparat static pentru separarea amestecurilor fizice prin acţiunea forţei centrifuge. Modul său de lucru îl face apt pentru tratarea volumelor mari de gaze, care conţin pulberi de greutate specifică mai ridicată.

În fig. 1 dăm diferite tipuri de cicloane industriale cu caracteristicile lor.

Pentru fixarea ideilor, vom denumi orificiile unui ciclon:

1. Secţiunea de intrare a gazului încărcat cu particule solide în suspensie...., ştuţul de intrare;
2. Secţiunea de ieşire a particulelor captate în ciclon...., ştuţ de descărcare;
3. Secţiunea de ieşire a gazului, mai mult sau mai puţin epurat..., ştuţ de ieşire.

Oricare tip se compune dintr-un corp de tablă, prevăzut uneori cu o căptuşeală interioară împotriva eroziunii, cu două secţiuni suprapuse: una cilindrică superioară de înălţime *I* şi un con cu vîrful în jos, de înălţime *J*, care constituie o suprafaţă de alunecare pentru particulele captate. El mai are rolul să menţină

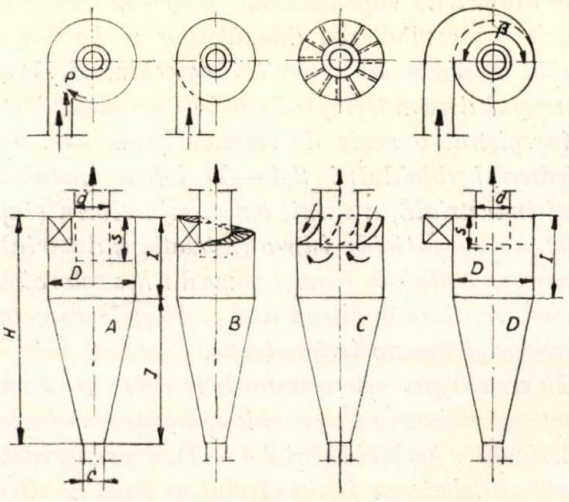


Fig. 1

o viteză unghiulară constantă particulelor în rotaţie, pentru a evita antrenarea lor de curentul de gaze ascendent, format în centrul ciclonului. Intrarea gazului încărcat cu pulberi se face printr-o fantă de secţiune constantă; gazul intrat în corpul cilindric începe o mişcare de rotaţie descendentă, proiectînd — din cauza forţei centrifuge — particulele solide pe mantaua ciclonului, în funcţie de greutatea specifică şi mărimea lor. Ele alunecă pe mantaua conică şi dacă nu sînt reantrenate în curentul ascendent, sînt evacuate prin ştuţul de descărcare.

Mişcarea descendentă, ca şi mişcarea de antrenare a pulberilor în interiorul ciclonului este o funcţie complexă, în care intră ca factori preponderenţi greutatea specifică a gazului şi suspensiunilor solide, greutatea particulelor şi viscozitatea mediului. Gradul de separare η (eficacitatea ciclonului) se poate pune sub forma:

$$\eta = f\ (y_1, \gamma_1, d_m,\ \gamma_2,\ v,\ \gamma_2, w_a,\ r,\ g)$$

în care:

γ_1 este greutatea specifică a gazului;
d_a — diametrul particulei;
v — viteza radială a particulei;

γ_2 — greutatea specifică a substanţei particulei;
w_a — viteza de intrare a gazului;
r — raza de rotaţie;
g — acceleraţia pămîntească;
γ_1 — viscozitatea gazului.

Deoarece încărcarea gazului în particule solide, variază în mod continuu în fiecare

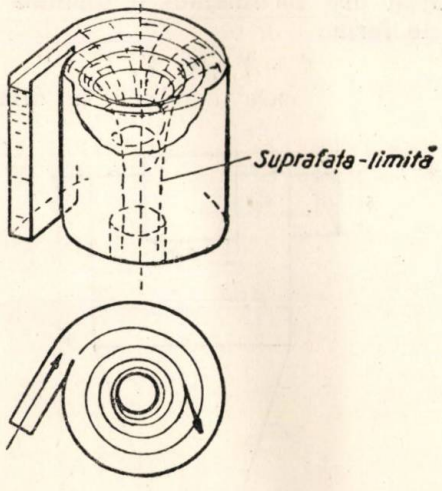


Fig. 2

secţiune străbătută în ciclon, constituind încă de la intrare un complex granulometric de o gamă foarte întinsă (de exemplu de la 1 — 500 μ); cum, pe de altă parte constituţia fizică a pulberilor diferă, iar viscozitatea gazului variază cu temperatura, teoria mişcării în ciclon se bazează pe analiza mişcării unor granule presupuse sferice într-un mediu omogen, cu o greutate specifică constantă, într-un aparat de o anumită construcţie.

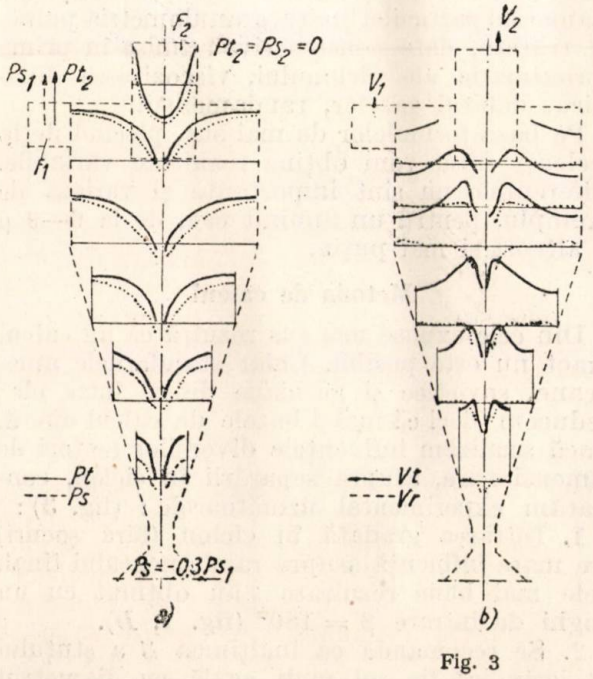


Fig. 3

Diverşi cercetători, Rammler, Rosin, Intelmann, Feifel, Davidoff, Ivanova, au căutat rînd pe rînd să exprime în formule simple mişcarea acestui complex de particule. Feifel [1] în special a imaginat în mod plastic (şi a verificat experimental) cum curentul tangenţial generează o coborîre în vîrtej, prin suprapunerea curentului centrifugal peste acel de coborîre (fig. 2). O componentă axială a acestei mişcări dă naştere unui sîmbure central cu o suprafaţă-limită de separarea particulelor. Din complexul granulometric, o parte din particule se va mişca în exteriorul suprafeţei limite, va aluneca spre ştuţul de descărcare şi este considerată captată. Altă parte însă va străbate suprafaţa-limită, care coincide mai mult sau mai puţin ca secţiune cu aceea a ştuţului de ieşire — şi va fi antrenată cu gazul epurat.

Această teorie este confirmată în mare parte de zecile de mii de încercări făcute pe cicloane în cele mai variate construcţiuni; formulele construite pe baza acestei teorii nu pot să ducă la dimensionarea constructivă exactă a unui ciclon, din cauza complexităţii factorilor care contribuie la distrugerea mişcării ideale şi care — în afară de cei citaţi — mai sînt încă ipoteza falsă a absenţei şocurilor între particule, a absenţei reaspiraţiei pulberilor proiectate pe manta şi a lipsei frecărilor între gaz şi pereţi ca şi a pulberilor în interiorul gazului.

Ter Linden a determinat mişcarea gazului într-un ciclon şi a trasat grafic viteza V, precum şi componentele tangenţiale V_t, radiale V_r şi verticale V_h ale acestei viteze (fig. 3) ca şi presiunile totală p_t şi statică p_s în diferitele puncte ale ciclonului. În fig. 4 se vede cum în centru se formează un sîmbure de joasă presiune pe toată înălţimea ciclonului, care, dacă ştuţul de descărcare nu ar fi închis ermetic, ar aspira aerul din mediul ambiant, antrenînd spre ieşire pulberile deja separate în ciclon. Viteza tangenţială predomină în ciclon în afara sîmburelui central, descrescînd spre centru. Componenta verticală V_h se anulează în apropierea mantalei, asigurînd în modul acesta separarea particulelor care au fost arun-

cate spre periferie de forța centrifugală. Mișcarea net ascendentă a gazului în centrul ciclonului arată că în acest domeniu nu este posibilă o separație a pulberilor și dimpotrivă, pulberile ajunse aici vor fi antrenate cu gazul

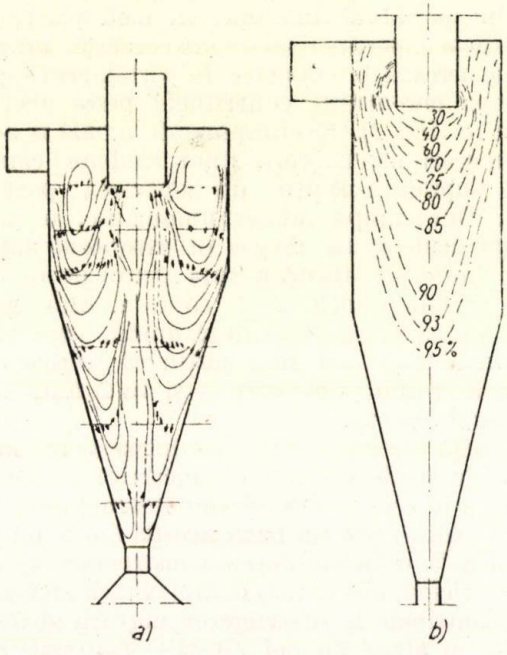


Fig. 4

prin ștuțul de ieșire. În fig. 4 *a*, se arată curbele parazite descrise în ciclon, iar în fig. 4 *b* valoarea eficacității separării în ciclon, descrescînd de jos în sus. Caracteristică este forma curbei de 95%.

Ca titlu de curiozitate dăm mai jos [2] valoarea diametrului minim al particulelor captate, după diverși autori.

1. Formula lui Rosin-Rammler și Intelmann :

$$s_{min} = 3\sqrt{\frac{g}{\pi} \cdot \frac{\eta}{\gamma \cdot V_e} \cdot \frac{B}{N}\left(1 - \frac{B}{D}\right)}.$$

2. Formula lui Muhlrad :

$$s_{min} = \frac{3}{4}\sqrt{\frac{3g}{\pi} \frac{\eta}{\gamma \cdot V_e} \frac{D^2}{R_e \cdot N} \frac{1-K^4}{1+K+K^2}} \text{ cu } K = \frac{d}{D}.$$

3. Formula lui Davies :

$$s_{min} = \frac{3}{4}\sqrt{\frac{g}{2} \cdot \frac{\eta}{\gamma \cdot V_e} \cdot \frac{D^2}{H}(1 - K^4)}.$$

4. Formula lui Feifel :

$$s_{min} = 3\sqrt{\frac{g}{2} \frac{\eta}{\gamma \cdot V_e} \cdot \frac{d^2}{R_e} \operatorname{tg}\alpha}$$

$$\text{cu } \operatorname{tg}\alpha = V_r / V_t$$

5. Formula lui Ter Linden :

$$s_{min} = 3\sqrt{g \cdot \frac{\eta}{\gamma} \cdot \frac{\varepsilon_d \cdot V_r}{V_t^2}}.$$

NOTAȚII (fig. 5)

N este numărul de evoluțiuni ciclonare;
V_e — viteza de intrare în ciclon, m/s;
γ — greutatea specifică a pulberii, kg/m³;
η — viscozitatea dinamică a gazului, kg/s/m²;
α — unghiul spiralei logaritmice;
ε_d — diametrul suprafeței limită, m;
V_r — componenta radială a vitezei, m/s;
V_t — componenta tangențială a vitezei, m/s;
R_e — raza medie de girație la intrare, m.

Muhlrad mai recomandă o formulă de corecție de forma

$$f = \sqrt{\eta/\gamma \cdot V_e}$$

care conduce la dimensiuni

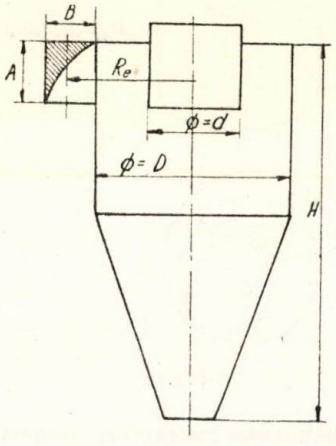


Fig. 5

constructive reale, atunci cînd cunoaștem: diametrul particulei limită, granulometria pulberii tratate, date constructive admise în primă aproximație ale ciclonului, viscozitatea dinamică, debitul gazelor, randamentul.

Pe baza formulelor de mai sus, plecînd de la aceleași cifre, vom obține rezultate variabile. Diferențele nu sînt importante și variază de exemplu, pentru un anumit caz, de la 6—9 μ și alteori și mai puțin.

Metoda de calcul

Din cele expuse mai sus rezultă că un calcul exact nu este posibil. Chiar standardele americane, sovietice și germane diferă între ele; deducem deci că însăși bazele de calcul diferă. Dacă analizăm influențele diverșilor factori de dimensionare, asupra separării în ciclon, constatăm experimental următoarele: (fig. 3):

1. Intrarea gradată în ciclon (fără șocuri) are mare influență asupra randamentului final. Cele mai bune rezultate s-au obținut cu un unghi de intrare $\beta = 180°$ (fig. 1, *D*).

2. Se recomandă ca înălțimea *S* a ștuțului de ieșire să fie cel mult egală cu diametrul său.

3. Experiența arată că randamentul crește cu cît raportul H/D este mai mare (D mai mic, H mai mare).

4. Înălțimea porțiunii cilindrice trebuie să fie egală cu diametrul *D*. Totuși construcția

americană admite ca înălţimea părţii cilindrice să fie egală cu diametrul ştuţului de ieşire.

5. Intrarea cu secţiunea pătrată este recomandată pentru cicloanele de tip *D* (fig. 1), pentru celelalte cazuri se preferă o intrare dreptunghiulară, avînd înălţimea de maximum 2 ori baza. În ambele cazuri, particulele solide trebuie introduse cît mai departe de centru.

Pentru a pune în evidenţă necesitatea unei experimentări prealabile pentru determinarea dimensiunilor unui ciclon, vom arăta curbele succesive de randament (fig. 6) obţinute cu un gaz încărcat cu particule solide, avînd greutatea specifică de 2 kg/dm³ într-un ciclon cu 2 modificări executate pe baze experimentale [8]. Curba arată ciclonul iniţial, randament 50% conţinutul de praf în gazul evacuat 1,5 g/m³; ciclonul modificat îşi ameliorează curba, randamentul la 75%, curba a_1, conţinutul în gazul evacuat coboară la 0,75 g/m³; ultima modificare ridică randamentul la 95% şi reduce conţinutul în praf la 0,25 g/m³.

De aceea, o metodă de calcul orientativă este dimensionarea după standard, ţinînd cont de indicaţiile de mai sus (1—5), urmînd o verificare a dimensiunilor particulei limită captată, după una din formule (preferabil Rosin, care dă valorile cele mai acoperitoare). Aplicîndu-se apoi factorul de corecţie *f*, se poate deduce valoarea practică necesară.

Dăm mai jos două tabele de dimensiuni standard.

Standardele sovietice [11] prevăd 4 tipuri de cicloane, din care tipul de bază este CN 15. Tipul CN 15 U este un tip scurt, care economiseşte spaţiul, avînd aproape aceleaşi caracteristici ca şi CN 15. Pentru cantităţi mari de gaze cu particule de dimensiuni mari, se utilizează tipul CN 24, care însă pentru particule fine, are o eficacitate scăzută. Cel mai eficace ca separare este tipul CN 11, care însă are şi cea mai mare pierdere de presiune Viteza de intrare recomandată de sovietici este cuprinsă între 18 — 22 m/s. Secţiunea de intrare trebuie să fie în dreptunghiu, cu raportul 1/2, ceea ce este în contradicţie cu Ter Linden, care a arătat experimental că o secţiune prea alungită diminuează eficacitatea ciclonului.

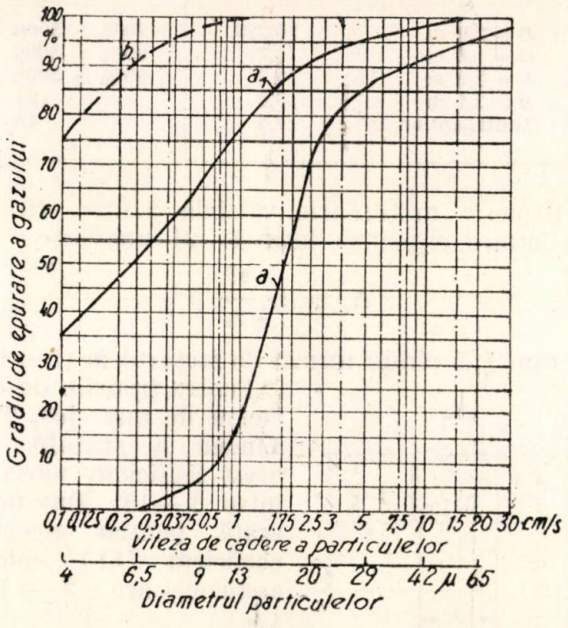


Fig. 6

Tabela 1

Dimensiunile şi încărcarea cicloanelor (după Ullmann) [9]

D	*d*	*C*	*B*	*A*	*L*	*I*	*J*	*H*	m³/s
915	535	203	740	205	76	535	915	1655	0,57
1830	965	203	1145	355	157	1315	1755	3355	1,74
2440	1340	203	1400	510	157	1730	2515	4600	3,58
3050	1730	203	1890	635	254	2135	3125	5720	5,67
4275	2340	203	2740	915	305	2945	4275	7750	11,3
5490	2945	203	3585	1170	405	3840	5490	9930	18,9
6100	3355	203	3970	1270	455	4275	6100	11065	22,2

Tabela 2

Cicloane sovietice

Dimensiuni	CN 15 / 15	CN 15 U / 15	CN 24 / 24	CN 11 / 11
D mm	40—800	200—800	400—1000	40—800
F mm	0,66 *D*	0,66 *D*	1,11 *D*	0,48 *D*
I mm	2,26 *D*	1,51 *D*	2,11 *D*	2,08 *D*
J mm	2 *D*	1,5 *D*	1,75 *D*	2 *D*
H_3 mm	1,74 *D*	1,5 *D*	2,11 *D*	1,56 *D*
H mm	4,56 *D*	3,31 *D*	4,26 *D*	4,38 *D*
d mm	0,6 *D*			
c mm	0,3+0,4*D*			
b mm	0,2 *D*			
b_1 mm	0,26 *D*			
φ'	105	110	60	180

Viteza de intrare recomandată de sovietici este cuprinsă între 18 — 22 m/s. Secţiunea de intrare trebuie să fie în dreptunghiu, cu raportul 1/2, ceea ce este în contradicţie cu Ter Linden, care a arătat experimental că o secţiune prea alungită diminuează eficacitatea ciclonului.

Pentru a avea indicaţii asupra rezultatelor practice în exploatarea unor cicloane, dăm mai jos cîteva cifre [10].

Pierderea de presiune în ciclon, nu constituie un indiciu al unei bune separări. Pierderea admisibilă este cuprinsă între 30 — 80 mm col apă şi depinde de raportul dintre secţiunile de intrare şi ieşire $m = F_2/F_1$.

Tabela 3

Ciclonul	Concentrația gazului la intrare, g/m³	Diametrul mediu al particulei, μ	Randamentul, %	Pierderea de presiune mm col. apă	Viteza la intrare m/s	Debitul gazului, m³/min
D = 2,0 m	0,228	99 % > 500μ	97	92,5	15,5	98
D = 1,8 m	1,7	99 % > 500μ	89	30,0	7,0	125
D = 2,0 m	1,7	99 % > 500μ	88	40,0	12,0	73
D = 2,1 m	5,0	128	93	8,5	5,0	84
Sturtebant nr. 10	7,7	44	98	6,25	17,5	9,4

Expresia matematic valabilă pentru viteze de intrare cuprinse între 6—24 m/s este:

$$\Delta_p = \xi \cdot \frac{V_1^2}{2_g} \cdot \gamma$$

în care ξ depinde numai de factorul m (fig. 9).

Pentru tipurile de cicloane de mai jos, Ter Linden a stabilit că acest coeficient variază între 3 —18. Davidoff arată pentru același coeficient [11] valori asemănătoare: 2 — 12.

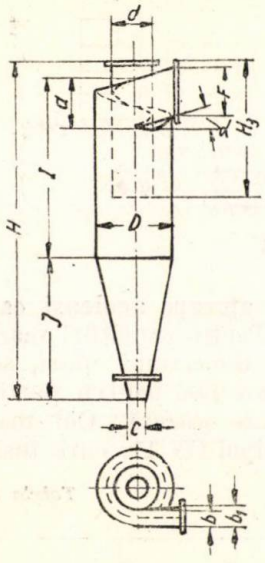


Fig. 7

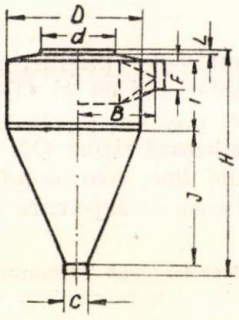
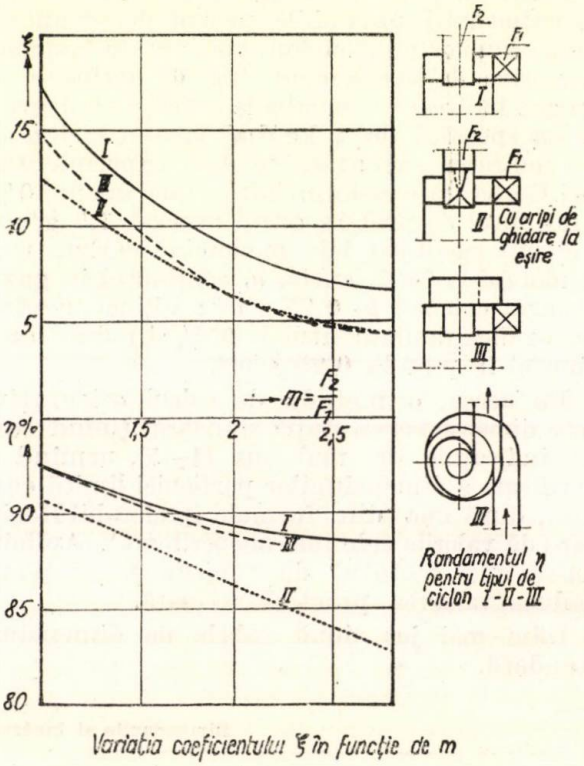


Fig. 8



Variația coeficientului ξ în funcție de m

Fig. 9

Constructorul trebuie să realizeze un compromis între eficacitatea de separare a ciclonului și pierderea de presiune, deoarece creșterea continuă a vitezei nu este practic posibilă din cauza agenților perturbatori care se ivesc peste anumite valori.

Multiciclonul

Ideia de a micșora diametrul și de a grupa aceste cicloane de dimensiuni reduse în baterii, se bazează pe formula care dă viteza de depunere $v_g = v_r \cdot r.g/V_i^2$ și din care rezultă că în condiții egale, un ciclon avînd un diametru de ieșire mai mic, are o eficacitate de separare mai mare. Acest diametru nu depășește practic 250 mm.

Cicloanele sovietice standard concentrate în baterii se limitează la diametre și mai reduse (fig. 10).

Dificultatea cea mai mare în proiectarea multicicloanelor nu constă în a desena o celulă

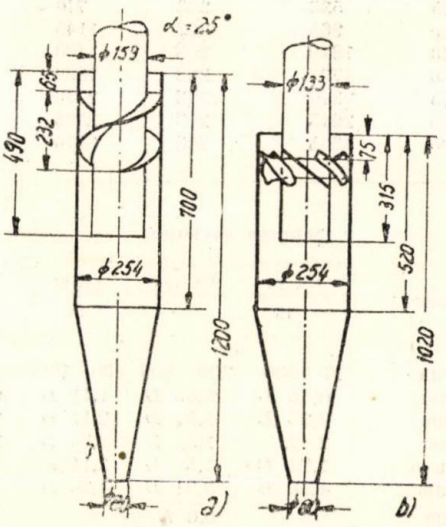


Fig. 10

de diametru redus de mare eficacitate, ci de a le grupa în baterii, de a le asigura o alimentare

uniformă în sensul echilibrării vitezelor pe întreaga secţiune şi a granulometriei. Aceste două condiţii sînt uneori greu de realizat. Asocierea unui număr important (Alperovici [6] descrie o baterie cîntărind 97 tone, compusă din 4 secţiuni, fiecare conţinînd 140 celule de 200 mm diametru) şi distribuirea şi evacuarea uniformă a fluxului gazos ca şi a prafului colectat, pretinde o muncă şi o concepţie specială. Foarte des se produce infundarea parţială a elementelor, care are ca efect dereglarea funcţionării agregatelor. De aceea bateriile de multicicloane trebuie să funcţioneze numai cu pulberi sub 50μ, adică gazele trebuie în prealabil condiţionate în cicloane cu diametre mari. Etanşeitatea sistemului este tot atît de importantă; în special dispozitivul de evacuare este mecanismul cel mai greu de realizat. Standardele sovietice WTI au construit un obturator (fig. 11) care se compune dintr-o parte conică, constituind partea inferioară a bateriei, continuată cu o parte cilindrică, avînd dimensiunile din figură. Pulberile separate continuă rotaţia în interiorul tubului cilindric. La adîncimea 2 — 3 *D*, gazul îşi inversează mişcarea, depunînd aproape întreaga cantitate de praf în suspensie. Tubul inferior colector etanşează contra intrărilor de aer, iar discul de închidere echilibrat cu o contragreutate se dechide automat în momentul cînd greutatea coloanei de praf exercită o presiune determinată. Diametrul tubului (în cm) se deduce din formula:

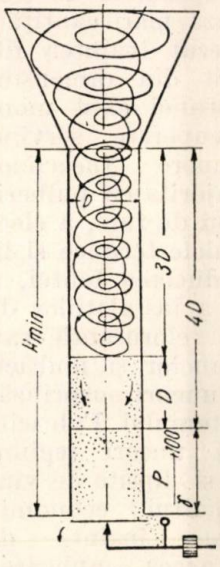


Fig. 11

$$D_{tub} = \sqrt{4G/\pi \cdot m}$$

în care G este greutatea coloanei de praf în kg/h, iar m este sarcina specifică, variind practic între 1—20 kg/cm² h.

Tabela 4

Celule americane pentru multicicloane

Tip	Diam. cilin druiul, mm	Diam. descărcare, mm	Lung. totală, mm	ieşire
Aerotec 50 . . .	50	35	206	
Aerotec 75 . . .	75	50	340	
Blower St. 360 .	206	150	520	17 tangenţială:
Multicicloane 10VSX . . .	250	150	880	45 tangenţială
Mark 1 Dunlab. .	250	150	675	
Mark 1 A Dunlab	400	225	1480	30 tangenţială
Mark II Dunlab .	250	150	675	30 conic-rad.
Marle III Dunlab	250	150	675	30 inelar-rad.

Celulele americane au dimensiuni extrem de variate, în funcţie de constructor; nu există nici o preocupare de standardizare generală, aşa cum reiese din tabela 4 [12].

Tipul multiciclon 10 VSX a dat rezultatele de mai jos în încercările făcute pentru captarea cenuşei volante la circa 540°C şi o presiune de 1,03 at.

Pierderea de presiune	Debitul m³/min	Separarea, %			
		0—10	10—20	20—44	+44 μ
75 mm col. apă .	20	50,3	91,5	97,5	99
100 mm col. apă .	23,8	55,2	92,0	97,5	99
135 mm col. apă .	27,8	60,6	92,6	97,5	99
Alimentarea . . .	—	46,3	17,8	15,8	20,1

Agregatele celulare care dau cele mai bune rezultate sînt cele cu intrare axială (fig. 12) şi cu ieşirea gazului epurat, de asemenea, axial de aceeaşi parte cu intrarea [3]. Pulberile captate sînt evacuate printr-o pîlnie prevăzută cu un dispozitiv de obturare. Asamblarea unor celule [3] în grupe orizontale cu circulaţia gazului fără schimbare de sens (evacuarea pulberii făcîndu-se prin spaţiul inelar amenajat între tubul de intrare şi ieşire) nu a dat rezultate satisfăcătoare, din cauza înfundărilor frecvente, datorită atît modului de funcţionare a celulei individuale, cît şi turbulenţei care domneşte în zona de evacuare a pulberilor captate. Introducerea unui circuit secundar de gaz pentru a permite o funcţionare fără deficienţe a răpit acestor aparate calitatea lor cea mai de preţ şi anume simplificarea constructivă. De aceleaşi defecte suferă şi celula tangenţială biconică, imaginată de Feifel [3], cu toate că celula în sine este extrem de eficace.

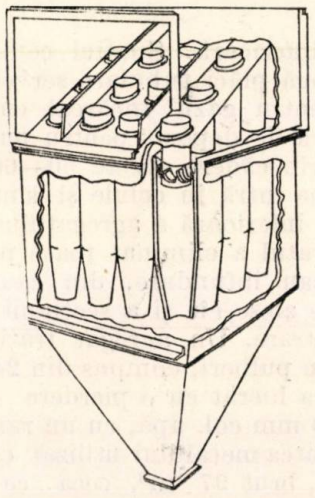


Fig. 12

Un agregat francez *Tubix* [3], (fig. 13), se compune din celule cu intrare tangenţială.

Celula individuală este formată dintr-un tub de diametru redus, 150—200 mm, cu o intrare tangențială identică cu tipurile sovietice (fig. 10). Ieșirea tuburilor este concentrată într-o placă tubulară superioară, iar descărcarea în-

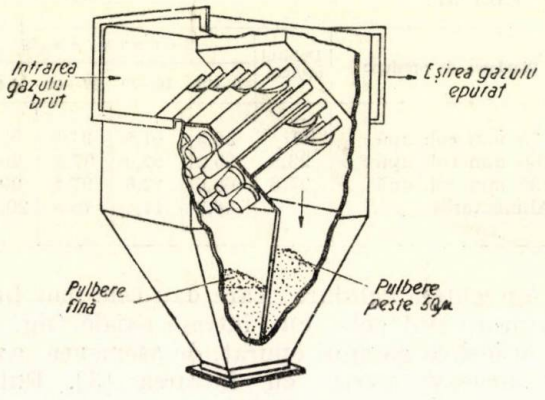


Fig. 13

tr-o placă inferioară. Spațiul central separat prin cele două plăci tubulare servește ca gură de acces pentru gazul încărcat cu pulberi și drept cameră de depozit pentru pulberile care se depun prin cădere (peste 50—60μ); numai pulberile fine intră în celule și sînt evacuate pe la partea inferioară a agregatului. În modul acesta, aparatul a eliminat toate pericolele de colmatare sau înfundare, din cauza dispoziției generale alese, cît și a secțiunii mari a tubului de intrare. Un agregat tratînd 100 000 m³/h gaze cu pulberi, compus din 240 elemente de 140 mm a lucrat cu o pierdere de presiune totală de 70 mm col. apă, cu un randament de 88%. Greutatea metalului utilizat este 10 tone, iar volumul, brut 97 m³, ceea ce arată suficient economicitatea acestui gen de asamblare.

În U.R.S.S. bateriile multiciclon sînt construite și standardizate de trustul WTI (purificarea gazelor) și Zaițev [7] descrie încercările făcute cu un asemenea agregat, dotat cu elemente în rozetă sau elice (fig. 10). Se construiesc 4 tipuri de secțiuni cu 5—6—8 și 10 rînduri de celule așezate în adîncime. Pentru secțiunile cu 5 rînduri, numărul de celule așezate este de 25, crescînd la 160 bucăți pentru elementul cu 10 secțiuni. Difuzoarele și confuzoarele sînt prevăzute cu dispozitive de repartizare uniformă a debitului de gaze, formate din palete de tablă de 8—10 mm grosime (gaze fierbinți și puternic abrazive); asamblarea întregului agregat se face prin sudură. Eficacitatea unui asemenea agregat variază între 88% pentru celule de 150 mm și 73% pentru celule de 250 mm, încercarea făcîndu-se într-o centrală termică cu cenușă sburătoare, avînd o greutate specifică de 2,2—2,4 kg/dm³.

Concluzii

Aplicațiile ciclonului în industria chimică sînt importante și numeroase. Citățm industria acidului sulfuric, superfosfaților și nitrocalcarului, a plumbului, antimoniului și metalelor prețioase, unde gazele din cuptoarele de tratare în diferite faze antrenează mari cantități de pulberi. Multiciclonul așezat înaintea filtrului electric va reduce mult din dimensiunile acestui aparat, chiar atunci cînd montarea unui cazan de recuperare servind și de cameră de depunere (neeconomică, însă eficace) prinde majoritatea pulberilor grele. În industria negrului de fum, a electrozilor de cărbune, în centralele termice și în cuptoarele înalte pentru producerea fontei, a cuptoarelor de aglomerare și a instalațiilor de granulare, a celor de prăjire clorurantă sau sulfatantă, montarea cicloanelor și multicicloanelor aduce o mărire — uneori surprinzătoare — a economicității sistemului. Fabricile de ciment, care colmatează uneori regiuni întregi în anotimpurile seci și lipsite de vînturi, vor repune în circuitul economic cantități importante captate înainte de evacuarea la coș. De aceea aplicarea desprăfuirii trebuie începută cu toată seriozitatea în țara noastră, deoarece constituie nu numai un element de protecția muncii, ci și un factor economic foarte neglijat.

Bibliografie

[1] *Feifel E.*: *a*) Ueber Zyclonenstauber, VDIZ Bd 82, nr. 15, 1938.
b) Archiv für Wärmewirtschaft und Dampfkesselwesen, Bd. 20, H 1—1939.
[2] *Rosin P. D., Rammler E., Intelmann W.*: V. IZ Bd. 76, 1932 H 18.
[3] *Muhlrad W.*: *a*) Etude des appareils cyclonaires, Génie Civil, 15. 04. 1947. *b*) Le Dépoussiérage centrifuge, Chaleur et Industrie, nr. 343, 1954.
[4] *Ter Linden*: Cyclone dust collectors for boilers. Transactions ASME, april 1953.
[5] *Rammler E., Bartling K.*: Entstaubungsmessungen an kombinierten Zyclon-Nässenentstaubungen von zwei „Menning" — Kühltrommeln, Bergbautechnik 5 Jahrgang, nr. 2, febr, 1955.
[6] *Alperovici W. A., Ujov V.N.*: Verificarea în exploatare a bateriei de ciclon cu elemente de tip nou, Elektriceskie Stanții, nr. 12, dec. 1951.
[7] *Zaițev M. N., Teveroschi E. N., Sirokov F. A.*: Bateriile de cicloane cu elemente de tip nou, Elektriceskii Stanții, nr. 12, dec. 1951.
[8] *Nagel R.*: Probleme der Rauchgazentstaubungen und der Staubbelästigung, Brennstoff —Wärme — Kraft, Bd. 6 1954 nr. 9 (reprodus în VDIZ Bd. 96) nr. 36, 1954.
[9] * * *: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 1 Band, Gastrennung (Gasreinigung)
[10] *Silvermann*: Performance of inertial collectors, Heating and Ventilation, febr. 1953.
[11] *Dobreff J.*: Zyclonenentstauber, Energietechnik 4 Jg, Heft 10, okt, 1954.
[12] *Esche C.*: Mechanische Entstaubungsverfahren, Die Technik, nr. 11, 1955.
[13] *Reinecke F.*: Letzte Betrieberfahrungen am Feifel-Entstauber im Kraftwerk Bitterfeld. Die Technik, nr. 3, 1955.
[14] *Dietrich L.*: Staub als Rohstoffverlust und Gevinnquelle, Chem. Ing. Technik, nr. 8—9, 1953.

CIANAMIDA DE PLUMB, CA INLOCUITOR AL MINIULUI DE PLUMB IN VOPSELELE REZISTENTE LA ACȚIUNEA COROZIUNII ATMOSFERICE

Ing. R. GROSSMAN și *ing. L. SCHWARTZ*

Sub numele de vopsele rezistente la acțiunea coroziunii atmosferice, înțelegem produsele peliculogene destinate protejării construcțiilor metalice, de fier, expuse intemperiilor.

Se știe că sub acțiunea diferiților agenți, fierul se transformă progresiv în oxid de fier (rugină). Atacul poate merge pînă la dispariția completă a materialului, dacă piesa respectivă este lăsată în aer liber.

Vopselele destinate împiedicării acestei acțiuni — vopsele rezistente la acțiunea coroziunii atmosferice — prezintă un interes deosebit, dat fiind că, după unele evaluări, distrugerile cauzate de rugină timp de un an echivalează cu o treime din producția fierului în același interval de timp.

Teoriile moderne privind coroziunea furnizează explicații logice asupra acestui fenomen; fără a avea intenția de a le expune în detaliu, vom indica doar unele aspecte ale acestor teorii.

Se atribuie astfel un rol important prezenței porilor fini pe suprafața metalului. Porii provoacă o diferență de concentrație a agenților activi, în special a oxigenului, ceea ce produce un cuplu electrochimic datorit fenomenului de „aerație diferențiată" (accesul neuniform al oxigenului la suprafața metalului).

Un alt punct esențial al acestei teorii este formarea ruginii prin coroziunea anodică. Cînd o piesă metalică se găsește intercalată într-un circuit parcurs de un curent, metalul eliberează ioni, adică se oxidează în măsura în care nu este pasivizat sau acoperit cu o peliculă protectoare izolantă (aderentă și de o insolubilitate oarecare).

Coroziunea poate lua naștere, de asemenea, foarte frecvent din cauza eterogeneității metalului. Dacă acesta din urmă nu este pur, se formează între metal și impuritate o pilă electrică în care metalul, ca anod, este atacat în special în prezența apei și a oxigenului.

Din aceste considerații decurge un ansamblu de proprietăți caracterizînd o bună vopsea protectoare de rugină și anume:

1. O foarte bună aderență a stratului de metal precum și o capacitate de umplere a porilor și a sinuozităților.
2. Să fie impermeabilă și să nu dea săruri solubile în apă.
3. Să conțină agenți anticorosivi bazici care favorizează pasivizarea metalului.
4. Să nu permită migrarea ionilor.

Printre pigmenții utilizați în realizarea vopselelor protectoare de rugină, pigmenții plumbiferi sînt cei mai cunoscuți, iar printre aceștia din urmă, cea mai largă întrebuințare o cunoaște miniul de plumb.

Calitățile reale ale acestui pigment sînt însă asociate cu unele inconveniente care au ridicat problema găsirii unui pigment înlocuitor al miniului de plumb. Aceste inconveniente sînt:

— greutate specifică mare;
— putere de acoperire slabă;
— tendința de a se depune în vopsele într-un timp relativ scurt.

Ultima caracteristică este cea mai supărătoare și drept consecință a acesteia, vopselele fabricate pe bază de miniu de plumb, după 2—3 luni de păstrare, se întăresc prin depunerea pigmentului la fund și separarea liantului la suprafață, ceea ce le face inutilizabile.

În unele cazuri se poate readuce produsul în folosire printr-o nouă frecare, în general însă, cantități imense de vopsea se pierd din cauza imposibilității de recuperare.

Deoarece acțiunea protectoare a fierului de către vopsea se datorește exclusiv plumbului din pigment, înlocuirea miniului trebuie examinată sub raportul găsirii unui alt pigment plumbifer.

Printre aceștia din urmă, cianamida de plumb a atras atenția specialiștilor datorită succesului cu care a reușit să înlocuiască miniul.

Descriem mai jos caracteristicile acestui pigment.

După compoziția sa moleculară, $Pb(CN)_2$, cianmida conține circa 84% plumb (miniul conține 91%). Culoarea ei este galben-lămîie, stabilă

la lumina solară, iar absorbția în ulei la amestecare este de ordinul 30% (superioară miniului care are numai circa 6%).

Greutatea specifică mică a pigmentului (6,8) îl face economic, iar structura sa cristalină aciculară care se păstrează în vopseaua frecată, împiedică depunerea și separarea de liant.

Deși are o bună capacitate de saponificare, nu prezintă tendință spre îngroșare.

Reacția de hidroliză pare a fi :

$$CN_2Pb + 2H_2O \rightarrow Pb(OH)_2 + CN_2H_2$$

CN_2H_2 s-ar polimeriza în $(CN_2H_2)_2$ care, la rîndul său ar da prin hidroliză

$$(CN_2H_2)_2 + 2H_2O \rightarrow 2CO(NH_2)_2$$

și mai departe : $CO(NH_2)_2 + 2H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3$, acesta din urmă (carbonatul de amoniu) determinînd alcalinizarea apei.

Acțiunea cianamidei de plumb este fără îndoială foarte asemănătoare acțiunii altor pigmenți plumbiferi bazici, de asemenea, inhibitori ai ruginii.

Cianamida se asociază fără dificultate cu cea mai mare parte a pigmenților uzuali de diferite culori și poate fi pusă în suspensie în uleiuri sicative sau în lacuri pe bază de rășini sintetice (alchidice).

Este mult mai puțin toxică decît miniul ; gradul de sicativitate este mai mic, dar puterea de acoperire este superioară miniului de plumb (1 kg vopsea cu 60% cianamidă de plumb acoperă 6 m², în timp ce 1 kg de vopsea cu 83% miniu de plumb acoperă 4 m²).

Un studiu comparativ al vopselelor pe bază de miniu și cianamidă de plumb care a urmărit „umflarea" la depozitare în apă distilată și rezistența la coroziune în apa de mare sintetică și într-o atmosferă conținînd SO_2, a dat următoarele rezultate :

1. Gradul de „umflare" în apa distilată a vopselelor pe bază de cianamidă este mai mare decît a vopselelor pe bază de miniu de plumb.

2. Față de apa de mare, după 4 săptămîni, nu s-a arătat nici un efect la nici una din probe.

3. În atmosfera conținînd SO_2, ambele probe au fost puternic corodate, constatîndu-se totuși o „umflare" mai accentuată la probele de cianamidă.

Lucrări de laborator

Față de aceste date, pentru verificarea caracteristicilor în aprecierea posibilității de înlocuire a miniului cu cianamida de plumb, s-au efectuat în laborator o serie de lucrări utilizînd pigmentul preparat în laboratoarele ICECHIM, de tov. ing. A. Süszer și ing. I. Harati.

S-a urmărit în paralel determinarea proprietăților mecanice și anticorosive ale peliculelor de miniu și cianamidă de plumb.

Pentru încercări s-a preparat un grad de miniu de plumb după rețeta tipizată G_2 și un grund de cianamidă de plumb după rețete proprii.

Rețeta G_2 (miniu de plumb) în grame aproximativ :

Ulei preparat de in	19,00
Miniu de plumb	82,00
White spirit	3,00

Cianamida de plumb	I	II
Ulei preparat de in	33,4	31,0
Cianamida de plumb . . .	67,0	70,2
White spirit	3,7	2,8

S-au efectuat determinările fizico-mecanice menționate în tabela 1.

În plus, s-au mai stabilit :

1. *Capacitatea de depozitare* (sedimentarea). Vopseaua păstrată într-un flacon de sticlă închis ermetic, la temperatura camerii, a indicat :

a) Proba de miniu de plumb. După două luni, a prezentat o depunere a pigmentului și o totală întărire, făcînd imposibilă amestecarea cu liantul. Vopseaua a devenit inutilizabilă.

b) Proba de cianamidă de plumb. După 6 luni s-a depus parțial pe fund, dar depozitul este moale și miscibil. Vopseaua este utilizabilă și după 6 luni de păstrare.

2. *Umflarea la apă.* Din plăcuțe de fier vopsite cu miniu și cianamidă, s-au desprins porțiuni din pelicula de vopsea, după o păstrare de trei luni în apă distilată. Cantitatea respectivă a fost cîntărită într-o fiolă și uscată în etuvă (110°C) pînă la greutatea constantă.

Umflarea la apă a dat următoarele valori :

In cazul miniului de plumb 55,2%
In cazul cianamidei de plumb 58,9%.

3. *Expunerea la intemperii.* Plăci metalice de fier date cu un grund de miniu și cianamidă și acoperite cu vopsea de poduri au fost expuse pe casă intemperiilor, începînd din luna octombrie 1955.

Pînă în prezent probele se mențin neschimbate.

Tabela 1

Proprietățile fizico-mecanice ale peliculelor de miniu și cianamidă de plumb

Felul determinării	Unitatea de măsură	Miniu de Pb					Cianamida de plumb				
		la preparare	după 2 luni	după 6 luni	după 1 lună în apă dist.	după3 luni în apă dist.	la preparare	după 2 luni	după 6 luni	după 1 lună în apă dist.	după 3 luni în apă dist.
Viscozitate (timp de scurgere) STAS 2096-51	secunde	12—15	—	—	—	—	14—15	—	—	—	—
Randamentul (putere de acoperire) STAS 2043-52	$\frac{\text{grame}}{m^2}$	120	—	—	—	—	50—70	—	—	—	—
Duritatea peliculei (procedeul Clemens) STAS 2538-51	grame	100	200	200	150—200	150	100	150	200	150—200	150
Elasticitatea peliculei STAS 3046-52	mm	1—3	3	3	3	3	1	1—3	1—3	1—3	3
Flexibilitatea (procedeu Eriksen) STAS 2312-52	mm	6,8	6,5	6,5	6,5	5,2	7,5	6,8	7,0	6,0	5,0
Rezistența la lovire (procedeu Dupont) STAS 2851-51	cm	20	46	46	40	35	15	35	35—40	46	30—35
Duritate la pendul	—	0,28	—	—	—	—	0,28	—	—	—	—

Concluzii

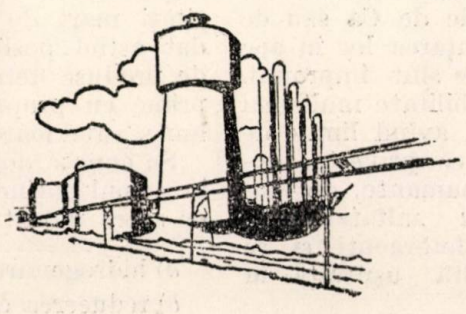
La încercările efectuate, probele de cianamidă se comportă practic identic cu probele de miniu; în schimb, cianamida de plumb prezintă următoarele avantaje:

1. Posibilitatea unei depozitări cu menținerea calității vopselei.
2. Putere de acoperire mai mare cu circa 50%.
3. Absorbția în ulei mai mare de circa 1,8 ori (deci mai economică).
4. Toxicitatea mai redusă.

Aceste avantaje fac recomandabilă înlocuirea miniului de plumb cu cianamida de plumb, fiind de dorit inițierea fabricării în țară a acestui pigment.

Bibliografie

[1] * * * : Farbe und Lacke, 1952, sept., Heft 9.
[2] * * * : Peintures, Pigments, Vernis, vol. 31, nr. 9, 1955.
[3] *Magnier R.*: Vernis, Laques, Emaux, Peintures, p. 165, 1955.



OXIDAREA PARAFINELOR SUPERIOARE SPRE ALCOOLI

Dr. M. KLANG și *Chim. FANNY EȘANU-SCHEUERMAN*
Laureat al Premiului de Stat

Obiectivele celui de al doilea congres al P.M.R. trasează industriei — și industriei chimice în mod special — o serie de sarcini care au drept scop ridicarea nivelului de trai al oamenilor muncii din țara noastră.

Fabricarea detergenților trebuie să constituie o preocupare a industriei în așa măsură, încît în cel mai scurt timp consumul produselor de spălare pe cap de locuitor să atingă nivelul țărilor dezvoltate.

In afară de săpun, care constituie și va constitui încă mult timp principalul mijloc de spălare, s-au impus în ultima vreme o serie de detergenți clasificați în trei mari categorii :

1. Detergenți anionici care sînt cei mai folosiți, cei mai reprezentativi fiind alcoolii sulfatați și alchilarilsulfonații.

2. Detergenți cationici, sau, cum mai sînt numiți, săpunuri inverse (săruri de amoniu cuaternare).

3. Detergenți neionici pe bază de oxid de etilenă.

Ținînd seama de materiile prime de care dispunem, precum și de faptul că în cel de al doilea plan cincinal industria fibrelor sintetice va lua o mare amploare și deci și consumul de produse speciale de spălare, credem că în primul rînd trebuie luați în considerare detergenții din prima categorie. Dintre aceștia, alcoolii grași sulfatați și neutralizați sînt astăzi detergenții cei mai consacrați din cauza însușirilor lor multiple.

Alcoolii grași posedă o serie de calități cu mult superioare acizilor corespunzători, ceea ce le asigură un domeniu de aplicare industrială mult mai larg. Sărurile de sodiu (sau de amoniu) ale alcoolilor sulfatați (termenul de alcooli „sulfonați" utilizat în mod uzual este impropriu, deoarece este vorba aci nu de o sulfonare, ci de o esterificare a grupării OH cu acidul sulfuric) au proprietăți capilar active marcate, ca și sărurile de sodiu ale acizilor grași de altfel. Spre deosebire de săpunuri însă, alcoolii sulfatați nu dau săruri insolubile de Ca sau de Mg, ceea ce permite întrebuințarea lor în ape dure pentru care săpunurile sînt improprii. Ei posedă, de asemenea o stabilitate mult mai mare față de alcooli și acizi, avînd limite de spălare între *pH* 1—12. In ce privește proprietățile lor emulsionante, spumante, de egalizare și detergente, alcoolii sulfatați sînt superiori tuturor celorlalți detergenți și se pot introduce cu mai multă ușurință în diverse ramuri ale industriei.

In articolul de față ne vom ocupa de dirijarea oxidării parafinelor spre alcooli. Trebuie să atragem atenția de la început că — după părerea noastră — singura materie primă excedentară și accesibilă pentru R.P.R. o constituie parafinele din petrol. Lucrul acesta este valabil atît pentru alcoolii obținuți direct prin oxidare, cît și pentru alcoolii fabricați prin reducerea catalitică a acizilor grași sintetici.

Inainte de a intra în fondul problemei - respectiv oxidarea parafinelor spre alcooli - vom face o scurtă trecere în revistă a cîtorva metode pentru obținerea acestui prețios produs.

Alcoolii naturali, se găsesc în grăsimile și cerurile de origine vegetală și animală. Spermanțetul (uleiul de balenă) spre exemplu, conține pe lîngă gliceride și o serie de esteri greu scindabili ai alcoolilor alifatici primari saturați (C_{12}—C_{20}) precum și alcooli nesaturați și în special alcool oleic. De aici, alcoolii se pot pune în libertate prin sudație sau saponificare. O altă serie de alcooli superiori (C_{20}—C_{36}) se găsesc, mai rar sub formă liberă și de cele mai multe ori sub formă de esteri ai acizilor grași, în cerurile diferitelor plante și insecte (ceara de carnauba, ceara de albine, etc).

Trebuie precizat de la început că proporțiile mici de alcooli aflate în aceste grăsimi și ceruri, precum și raritatea pentru diverse regiuni geografice a animalelor, plantelor și insectelor respective, fac ca alcoolii grași naturali să nu reprezinte o materie primă accesibilă în scopuri industriale. Domeniul lor de utilizare se restrînge la cel al produselor farmaceutice și cosmetice.

Mult mai vaste sînt posibilitățile de obținere a *alcoolilor grași sintetici*. In această direcție, grăsimile animale și vegetale, precum și acizii grași sintetici reprezintă cele mai bogate resurse.

Posibilitatea reducerii, fie direct a grăsimilor, fie a esterilor acizilor grași a permis obținerea pe cale industrială a primelor cantități mari de alcooli sintetici alifatici. S-a dat astfel posibilitatea dezvoltării sectoarelor de produse detergente pe baza acestei materii prime cu proprietăți tensioactive deosebit de bune, superioare celorlalte mijloace de spălare.

Se cunosc două căi de reducere a grăsimilor în scopul obținerii de alcooli grași, și aplicabile pe scară industrială :

a) hidrogenarea catalitică și

b) reducerea cu sodiu metalic.

Hidrogenarea se poate aplica atît gliceridelor, cît şi esterilor, în contact cu hidrogenul, la temperaturi şi presiuni ridicate, în prezenţa unui catalitzator adecuat, conform reacţiei:

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + 2H_2 \rightarrow RCH_2OH + H_2O$$

Se cunoaşte astăzi o întreagă gamă de catalizatori, care au eficacitate la presiuni variind între 100—200 atmosfere şi la temperaturi între 200...350°C (deşi la temperaturi peste 350°, produsul final al hidrogenării îl constituie în majoritatea lor hidrocarburile).

Trebuie menţionat că la început se supuneau reducerii pe această cale în special esterii acizilor graşi cu alcooli inferiori. Hidrogenarea gliceridelor, deşi posibilă, prezintă o serie de dezavantaje din punct de vedere economic, în primul rînd prin pierderile de glicerină care se reduce parţial în decursul hidrogenării.

Toate procedeele de hidrogenare duc la obţinerea de alcooli saturaţi; ele nu menajează dubla legătură.

Unele noi indicaţii de literatură arată că ar fi posibilă obţinerea de alcooli graşi saturaţi şi nesaturaţi prin hidrogenarea săpunurilor metalice ale acizilor graşi, respectiv a sărurilor lor de Pb, Sn, Zn, Cd, Al, Fe, şi Th.

Cele mai bune rezultate se pare că se capătă cu sărurile de Pb din care se obţin la temperaturi între 320 ... 330°C, şi presiuni între 80—100 at, în timp de 10 minute, alcoolii graşi corespunzători. Reacţia decurge în absenţa oricărui catalizator, sărurile de Pb însuşi constituind catalizatorul de hidrogenare.

Noile procedee de hidrogenare pornesc direct de la acizii graşi, care pot fi reduşi la alcoolii corespunzători în prezenţa unui catalizator mixt din oxizi de crom şi cupru, la temperaturi variind între 280...320°C şi presiuni între 240—260 at. Acest din urmă procedeu se aplică azi pe scară industrială.

Reducerea cu sodiu metalic (metoda Bouveault şi Blanc) reprezintă o a doua cale de obţinere a alcoolilor alifatici, mai accesibilă şi mai simplă în raport cu complexitatea hidrogenării.
Ea constă în tratarea cu sodiu metalic a esterilor acizilor graşi în prezenţa unui alcool reducător şi a unui solvent inert, urmată de hidroliza produsului final, conform reacţiilor:

$$R-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR' + 4Na + 2R''OH \rightarrow$$
$$\rightarrow RCH_2ONa + R'ONa + 2R''ONa \quad (1)$$

$$RCH_2ONa + R'ONa + 2R''ONa + 4H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow RCH_2OH + R'OH + 2R''OH + 4NaOH \quad (2)$$

Se folosesc de preferinţă esteri ai acizilor cu alcooli inferiori excluzîndu-se gliceridele pentru a se da posibilitatea recuperării glicerinei. De cele mai multe ori, aceşti esteri se obţin prin alcooliza directă a gliceridelor cu alcooli inferiori. Reacţia cu sodiu metalic decurge la presiune atmosferică, în condiţii tehnice mult mai uşoare decît hidrogenarea. Avantajul principal în acest caz îl constituie faptul că reducerea decurge selectiv, în sensul că se menajează dubla legătură a acizilor nesaturaţi. In felul acesta se pot obţine alcooli graş nesaturaţi cu proprietăţi tensioactive superioare celor saturaţi.

Fabricarea alcoolilor sintetici din grăsimi naturale este posibilă numai în acele ţări, în care grăsimile sînt excedentare. In caz contrar, *acizii graşi sintetici* constituie sursa cea mai accesibilă pentru acele ţări care posedă parafine. Socotim că în ţara noastră sînt create toate condiţiile pentru obţinerea alcoolilor graşi pe această din urmă cale. Ţara noastră cunoaşte un deficit de materii grase; în acelaşi timp, parafina reprezintă o materie excedentară şi uşor accesibilă. Pe baza ei s-a putut trece, prin oxidare, la fabricarea acizilor graşi sintetici, materie primă extrem de valoroasă pentru industria săpunului şi, prin chimizarea ei, şi pentru industria altor detergenţi.

Posibilitatea obţinerii de acizi graşi sintetici, întrutotul identici calitativ acizilor graşi naturali, duce direct la posibilitatea de obţinere a alcoolilor alifatici primari corespunzători, pe una din căile amintite mai sus, fără a se angaja grăsimile naturale existente în ţară şi destinate consumului alimentar.

Acizii sintetici de la oxidarea parafinei cuprind toată gama de lungimi de catenă de la $C_1 — C_{22}$ aproximativ. De aci prosibilitatea de a se obţine, mai mult chiar decît din grăsimile vegetale, toată gama de alcooli graşi corespunzători acestor lungimi de catenă, de la alcoolii inferiori ($C_5 — C_9$) necesari producerii plastifianţilor, la alcoolii mijlocii ($C_{10} — C_{14}$), folosiţi ca muianţi, spumanţi şi egalizatori în industria textilă şi însfîrşit alcoolii superiori ($C_{15} — C_{18}$), buni detergenţi.

La procesul de oxidare a parafinei se obţin pe lîngă acizi graşi sintetici şi un *amestec de alcooli graşi primari şi secundari*. La întreruperea oxidării (care are loc odată cu atingerea unui indice de aciditate de 70 mg/KOH/g substanţă), aceşti alcooli se găsesc în masa de reacţie, fie sub formă liberă, fie esterificaţi cu acizii graşi. Prezenţa lor se explică fie prin rezistenţa mare la oxidare a alcoolilor formaţi, fie prin faptul că transformarea lor ulterioară a fost împiedicată de întreruperea oxidării. In cursul prelucrării parafinei oxidate pentru obţinerea acizilor graşi sintetici, aceşti alcooli se acumulează în nesaponificabilul doi. De aici urmează să fie extraşi cu alcool metilic, conform procedeului studiat şi pus la punct în cadrul ICECHIM-ului. Aceşti alcooli mai au un oarecare conţinut de cetone, aldehide şi esteri, şi calitatea lor poate fi mult îmbunătăţită prin hidrogenare.

Caracteristicile alcoolilor obținuți din nesdoi sînt :

Indice de aciditate	0—4 mg KOH
Indice de saponificare	20—30 mg KOH
Indice de oxidril	190—200 mg KOH
Indice de carbonil	30—50 mg KOH

Un nou procedeu de obținere a alcoolilor grași sintetici constă în *oxidarea parafinei direct spre alcooli*. Se urmărește să se dirijeze astfel procesul de oxidare, încît raportul acizi : alcooli să fie mult deplasat în favoarea alcoolilor. Datele din literatura străină, în întregime patente, arată că acest lucru este posibil în prezența acidului boric.

Un procedeu de dirijare a oxidării ar trebui să pornească de la cunoașterea cît mai exactă a mecanismului oxidării și în special a mecanismului formării alcoolilor ; s-ar putea astfel dirija tocmai acei factori care condiționează sau favorizează formarea în număr cît mai mare a acestora. Procesul oxidării însă, constituie un teren de speculații de cele mai multe ori contradictorii și nerezolvate încă. Se cer lămurite o serie de întrebări, privind locul de atac al moleculei, modul de inițiere al reacției, rolul radicalilor liberi și transformările succesive ale grupelor funcționale formate în decursul reacției. In privința alcoolilor, spre exemplu, unii autori [1] îi consideră ca stadii intermediare ale oxidării, premergători acizilor. Alți autori însă, [2], constată o viteză de oxidare a alcoolilor extrem de mică, de aproximativ 100—150 ori mai mică decît cea a hidrocarburilor cu care sînt în amestec. Tișkovski [3] și Mankovskaia și Trutiumkova [4] conchid asupra rezistenței mari la oxidarea alcoolilor, în special a alcoolilor secundari, pe care îi regăsesc în produsul de reacție ca termeni finali ai oxidării. Susținerile lor sînt confirmate în parte de experiențele de oxidarea alcoolilor făcute de Langebeck și Pritzkow [5] care confirmă rezistența la oxidare a alcoolilor. După aceștia din urmă, acizii grași ar proveni nu din alcooli, ci din oxidarea mai departe a aldehidelor și cetonelor.

Nici una din ipotezele prezentate pînă acum nu aduc o rezolvare integrală a problemei. Este cert însă că alcooli grași se formează în decursul oxidării, fie ca produși de sine stătători, fie ca termeni intermediari, premergători acizilor. Este cert, de asemenea, că o oarecare parte din alcooli se esterifică cu acizii grași din mediul de reacție.

Principiul obținerii alcoolilor grași prin oxidarea directă a parafinelor pornește de la ipoteza că alcoolii reprezintă totuși un stadiu intermediar în formarea acizilor. Pentru a sustrage alcoolii formați unei transformări mai înaintate, se recomandă esterificarea grupărilor OH, odată formate, cu acizi slabi anorganici, ca de exemplu acidul boric.

Recentul comunicat al Academiei de Științe a U.R.S.S. din decembrie 1955, prezintă drept realizare a Academiei „prepararea alcoolilor grași superiori prin oxidarea directă a parafinelor", ceea ce dovedește că în Uniunea Sovietică se acordă importanța cuvenită acestei probleme.

Rezolvarea ei ar fi importantă și pentru țara noastră. S-ar da astfel posibilitatea să se pună la dispoziția industriei, cantități tot mai mari de alcooli grași sintetici și să se dezvolte sectorul detergenților rămas în urmă în țara noastră. Pe de altă parte, variindu-se tipul parafinei, respectiv lucrîndu-se cu hidrocarburi de diferite lungimi de catenă, s-ar putea obține eventual alcooli cu o varietate de lungimi de catenă mult mai mare decît cei obținuți din nesaponificabilul doi. In acest fel s-ar putea pune la dispoziția industriei toată gama de alcooli alifatici, de la cei medii, cu proprietăți muiante și spumante, la cei superiori, cu calități detergente.

In afară de aceasta, procedeul urmînd să se bazeze tot pe un proces de oxidare, în instalații eventual analoge sau identice celor de oxidarea parafinei deja existente, ar permite o ultilizare variabilă mai rațională a instalațiilor acestora, după nevoile momentane ale industriei consumatoare.

In cadrul ICECHIM-ului se studiază problema obținerii alcoolilor grași prin oxidarea directă a diferitelor fracțiuni parafinoase din petrol.

Patentele străine se referă toate la oxidarea parafinei solide (p.t. = 46 ... 50°C), în prezența acidului boric, la o temperatură în jur de 200°C, timp de 2—3 ore.

Pe baza încercărilor făcute pînă acum, în primul rînd pe parafină solidă (STAS), cu p.t. = 52°C, se pot aduce următoarele precizări : parafina poate fi oxidată în prezența unei mici cantități de permanganat de potasiu (drept catalizator) și unei proporții de 5—10% acid boric (drept agent de esterificare). Temperatura de lucru cuprinsă între 150 ... 200°C, debit de aer 10 l/kg/minut, timp de oxidare 2—5 ore, presiune normală.

Rezultatul reacției îl constituie un amestec de parafină nereacționată cu alcooli grași, acizi grași, esteri, cetone, aldehide și eventual alte grupări oxidate. Alcoolii predomină, după cum indică datele analitice medii :

Indice de aciditate :	10—30 mg KOH
Indice de saponificare :	40—80 mg KOH
Indice de oxidril :	65—85 mg KOH

Acest produs trebuie mai departe prelucrat, pentru îndepărtarea parafinei nereacționate și obținerea alcoolilor grași, liberi de acizi și alte produse secundare.

Rezolvarea problemei necesită deci precizarea unei serii întregi de parametri. Parte din ei legați de oxidarea propriu zisă și anume : calitatea materiei prime, debit de aer optim, temperatura și durata oxidării, cantitatea de catalizator necesară, modul de introducere al

agentului de esterificare (acidul boric) şi bine înţeles, instalaţia corespunzătoare. O serie de alţi parametri sînt legaţi de modul de prelucrare a produsului oxidat, şi anume : hidroliza esterilor borici formaţi în decursul oxidării, îndepărtarea parafinei nereacţionate, posibili-

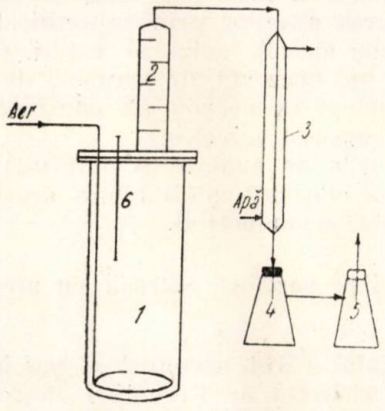


Fig. 1. Schema instalaţiei de oxidare :
1 — oxidor; *2* — separator picături; *3* — condensator volatile; *4* — separator condensat *1*; *5* — separator condensat *2*.

tatea de separare a alcoolilor de acizi graşi şi esterii formaţi ca produs secundar şi sulfatarea alcoolilor fracţionaţi în vid în fracţiuni de diferite greutăţi moleculare medii.

Rezolvarea acestor probleme prezintă o serie de dificultăţi care devin cu atît mai mari cu cît se lucrează pe parafine mai inferioare, deoarece pe măsură ce scade lungimea catenei, în aceeaşi măsură creşte şi solubilitatea reciprocă a amestecului de alcooli şi hidrocarburi, îngreunînd din ce în ce mai mult separarea lor între ele.

De mare importanţă este şi recuperarea acidului boric folosit în reacţie, din apele de hidroliză ale produsului brut. Experienţele noastre de pînă acum au arătat că acidul boric se poate recupera prin simpla concentrare în vid a soluţiei apoase de hidroliză.

Dăm mai jos rezultatele cîtorva încercări executate în laborator.

Oxidările s-au făcut fie într-o aparatură mică de sticlă, c acitatea 200—400 g, fie într-o aparatură din oţel V2A, capacitate 2—2,5 kg. (fig. 1). Pentru lucrările pe parafine inferioare, aparatura a fost modificată corespunzător, pentru recircularea produselor volatile.

Oxidări pe parafină solidă (STAS)

Parafina solidă este aceeaşi care se foloseşte la oxidarea în scopul obţinerii acizilor graşi sintetici. Ea are următoarele caracteristici :

Punct de topire	52°C
Densitate la 20° (D_4^{20})	0,8042
Indice de refracţie 20°C (n_D^{20})	1,4308
Greutate moleculară medie	363
Punct de anilină	116°
Cicluri naftenice	0 %
Lanţuri parafinice	100 %

Oxidarea în prezenţă de permanganat de potasiu

Parafina solidă a fost supusă oxidării, la temperaturi în jur de 150...200°C, în prezenţă de 5—10% acid boric şi mici cantităţi de $KMnO_4$. Caracteristicile produsului brut oxidat sînt date în tabela 1, pentru o serie de 5 oxidări.

Tabela 1

Produs oxidat brut

mg KOH substanţă	Oxid. I	Oxid. II	Oxid III	Oxid. IV	Oxid. V
I.ac.	21,4	7,9	14,0	16,3	10,0
I.sap.	32,1	25,7	34,2	66,0	41,0
I.OH	88,9	83,4	72,4	78,2	72,0
I.CO	32,0	46,0	30,0	28,0	31,8

Produsul oxidat brut a fost extras cu alcool metilic, pentru îndepărtarea parafinei nereacţionate. Extractul metanolic depune prin răcire şi filtrare o parte din produsele oxidate (acizi, esteri, alcooli, hidrocarburi) cu catenă mai lungă. După îndepărtarea solventului se obţine un amestec de alcooli graşi, acizi, esteri, eventual cetone. Datele analitice ale acestui produs, pentru încercările de mai sus, sînt date în tabela 2.

Tabela 2

Produs extras cu alcool metilic

mg KOH/g subst.	Oxid. I	Oxid. II	Oxid III	Oxid IV	Oxid V
I.ac.	25,5	20,0	34,0	22,3	18,4
I.sap.	48,5	60,0	71,0	93,4	85,0
I.OH	124,0	148,0	132,0	154,0	145,0
I.CO	48,0	42,0	51,0	39,0	46,0

Din acest amestec, alcoolii graşi sînt izolaţi prin saponificarea amestecului şi extracţia soluţiei de săpun cu eter, benzen sau metiletilcetonă. Saponificarea se face cu o soluţie apoasă de NaOH, şi are ca rezultat şi scindarea pe cît posibil mai completă a esterilor. Tabela 3 pre-

Tabela 3

Alcooli graşi bruţi

mg KOH/g subst.	Oxid. I	Oxid. II	Oxid. III	Oxid. IV	Oxid. V
I.ac.	0	0	0	0	0
I.sap.	7,2	4,5	14,0	28,0	13,4
I.OH	183,0	194,0	200,0	171,0	181,0
I.CO	50,8	48,3	61,5	46,0	51,0
nesulfonabil %	6,3	8,2	4,5	11,4	7,5

zintă datele analitice ale alcoolilor astfel separaţi.

Indepărtarea acizilor şi esterilor este necesară. Deşi acizii contribuie la calităţile spumante şi detergente ale alcoolilor, săpunurile

de sodiu formate la neutralizarea produsului sulfatat dau un aspect tulbure soluțiilor apoase de alcooli sulfatați și reduc mult rezistența lor în apă dură.

Alcoolii grași obținuți, de exemplu, la oxidarea III-a și avînd :

I.ac = 0 ; I.sap. = 14,0 ; I.OH. = 200,0 mg KOH

au fost distilați în vid de 2 mm și separați în fracțiuni de diferite greutăți moleculare medii, pe baza diferențelor între punctele lor de fierbere. Tabela 4 prezintă rezultatele acestei separări.

Tabela 4

Fracțiunea	Temperatura °C	I. OH
I	160	192
II	160...190	184
III	190...230	146

Fracțiunile I, II și III au fost sulfatate cu acid clorsulfonic și neutralizate cu hidrat de sodiu. Se obțin în toate cazurile soluții limpezi, cu bune proprietăți spumante și muiante pentru fracțiunea I, iar fracțiunile sulfatate II și III — reprezentînd alcooli mai superiori, au arătat în probe calitative de laborator, proprietăți detergente bune.

Oxidări în prezență de hidroperoxid de cumen.

Intrucît folosirea de $KMnO_4$ prezintă o serie de dezavantaje, s-a încercat înlocuirea lui cu un alt catalizator, care să permită totodată coborîrea temperaturii de lucru. S-a folosit hidroperoxidul de cumen, la temperaturi în jur de 160°C.

Tabela 5 prezintă rezultatul oxidării în prezență de hidroperoxid de cumen și al prelucrării produsului, comparativ cu o oxidare executată în prezență de $KMnO_4$.

Tabela 5

	mg KOH/g subst.	Oxidare cu $KMnO_4$	Oxidare cu H.P.C.
Produs brut oxidat . .	I.ac.	7,0	10,8
	I.sap.	48,0	79,9
	I.OH	86,5	65,0
Produs extras cu alcool metilic	I.ac.	31,7	32,7
	I.sap.	56,0	107,0
	I.OH	155,7	128,0
Alcooli grași bruți (fără acizi)	I.ac.	0	0
	I.sap.	12,5	17,4
	I.OH	192,0	186,0

Se pare că hidroperoxidul de cumen favorizează esterificările între alcooli și acizi grași în decursul reacției, după cum se vede din valoarea mare a indicelui de ester, însă neajunsul poate fi înlăturat dacă se procedează la scindarea esterilor prin saponificarea amestecului de alcooli, acizi și esteri. Cantitățile mici de hidroperoxid de cumen, de care am dispus nu ne-au permis să continuăm încercările în această direcție.

Incercările de oxidare a parafinei solide și rezultatele obținute pînă acum arată că procesul este reproductibil.

Oxidări pe parafina extrasă cu uree din motorină

Materialul a fost preparat și pus la dispoziție de Institutul de Cercetări Petrolifere din București. El prezintă următoarele caracteristici :

Punct de topire	39°
Densitate la 20°C	0,8195
Indice de refracție	1,4477
Greutate moleculară	329
Punct de anilină	107,5°
Cicluri naftenice	36 %
Lanțuri parafinice	64 %

Tabela 6 prezintă rezultatele a trei oxidări în prezență de $KMnO_4$.

Tabela 6

mg KOH/g substanță	Oxidarea I	Oxidarea II	Oxidarea III
I.ac.	32,0	17,6	21,
I.sap.	69,0	52,6	49,8
I.OH	64,7	83,7	81,4

Produsul oxidării a treia a fost prelucrat mai departe, dînd un amestec de alcooli și acizi grași cu :

I. ac. = 21,4 mg KOH
I. sap. = 71,8 mg KOH
I. OH. = 204,4 mg KOH

iar după saponificare și extracție cu eter a soluției de săpun, s-au obținut alcooli cu :

I. ac. = 0
I. sap. = 15 mg KOH
I. OH = 268 mg KOH

Sulfatarea acestui produs a dat după neutralizare o soluție limpede, ușor solubilă în apă, cu excelente proprietăți spumante și muiante.

Oxidăripe ulei de parafină medicinal

La temperatura de lucru folosită, o mare parte din materia primă este antrenabilă cu aer sau vapori de apă. Din această cauză este

necesară modificarea aparaturii în aşa fel ca să se poată recircula produsele antrenate şi în acelaşi timp să se îndepărteze apa de reacţie, care inhibează procesul de oxidare (fig. 2).

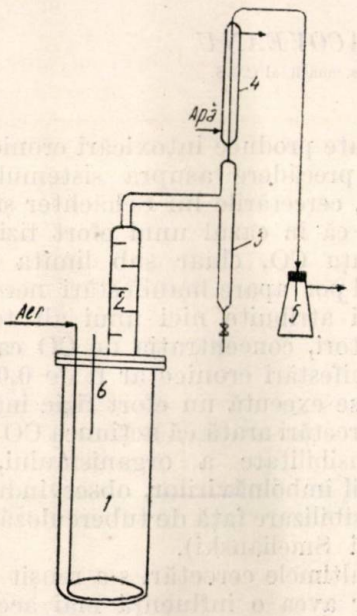


Fig. 2. Schema instalaţiei pentru oxidarea parafinelor lichide :

1 — oxidor; *2* — separator picături; *3* — separator apă *4* — condensator volatile ; *5* — separator condensat.

Tabela 7 prezintă rezultatul oxidării unei probe de *ulei de parafină*.

Tabela 7

Produs brut oxidat	I.ac.	9,9
	I.sap.	52,1
	I.OH	48,1
Produs extras cu alcool metilic. (alcooli + acizi + esteri)	I.ac.	18,7
	I.sap.	79,3
	I.OH	89,8

Trebuie menţionat aci că separarea prin extracţie cu alcool metilic a produselor oxidate de parafină nereacţionată este mult mai dificilă, din cauza solubilităţii reciproce a celor doi componenţi. Din această cauză, îndepărtarea completă a parafinei nereacţionate se face abia în decursul neutralizării produsului sulfatat, cînd faza apoasă creeată scoate din soluţie faza hidrofobă, parafinoasă. Odată cu neutralizarea produsului sulfatat, acizii graşi din amestec se saponifică şi ei, trecînd în săpunul de sodin respectiv. Procedîndu-se astfel, se obţin alcooli finali cu :

I.ac. = 32 mg KOH
I.sap. = 64 mg KOH
I.OH = 165,7 mg KOG

Prelucrarea ulterioară a produsului pentru îndepărtarea completă a acizilor şi esterilor nu ne-a fost posibilă din cauza lipsei de material. Totuşi, produsul ca atare, sulfatat, dă o soluţie apoasă, limpede (acizii prezenţi fiind acizi inferiori dau săpunuri uşor solubile în apă) şi cu bune proprietăţi spumante şi muiante.

Oxidări pe parafină extrasă cu uree din petrol lampant

Oxidarea acestui material a dat un produs brut cu :

I.ac. = 9,6 mg KOH
I.sap. = 53,0 mg KOH
I.OH = 56,2 mg KOH

Acest produus a fost extras cu alcool metilic pentru îndepărtarea unei părţi de parafină nereacţionată. Se obţine un amestec de alcooli acizi şi esteri, cu :

I.ac. = 18,3 mg KOH
I.sap. = 79,2 mg KOH
I.OH = 93,7 mg KOH

Prin sulfatare cu acid clorsulfonic în piridină se separă, odată cu neutralizarea alcoolilor sulfataţi, şi parafină nereacţionată rămasă în amestec, sub forma unei faze insolubile în apă, de produs nesulfatabil.

Soluţia de alcooli sulfataţi are proprietăţi spumante şi muiante excelente.

Prin scindarea cu acid a acestei soluţii s-a putut recupera amestecul de alcooli şi acizi, liber de parafină nereacţionată.

I.ac. = 35 mg KOH
I. sap. = 43,6 mg KOH
I.OH = 238 mg KOH

Menţionăm din nou că încercările pe ulei de parafină şi parafină extrasă cu uree din petrol lampant au un caracter orientativ. Ele se continuă în cadrul ICECHIM-ului, pentru stabilirea aparaturii celei mai adecuate şi a condiţiilor de lucru şi de prelucrare optime.

Bibliografie

[1] *Pardun* şi *Kuciuka* : Chemische Technik, aprilie, 1950.
[2] *Drimuş I., Klang M., Manasse I.* : Revista de Chimie ASIT, nr. 6, 1955, pag. 269.
[3] *Tişcovski V. K.* : Industria uleiurilor şi a grăsimilor nr. 6, 1953, pag. 20—21.
[4] *Mankovskaia N. K.* : Industria uleiurilor şi a grăsimilor, nr. 5, 1952, pag. 15—17.
[5] *Langebeck W. şi Pritzkow* : Chemische Technik, mai, 1950.

DETERMINAREA CONDUCTOMETRICĂ A OXIDULUI DE CARBON

A. WAITMAN și *Ing. L. MACOVEANU*
de la Institutul de cercetări științifice pentru protecția muncii al C.C.S.

Oxidul de carbon este unul din toxicele industriale cele mai răspîndite și periculoase. El se găsește în proporție importantă, într-o serie de gaze industriale, ca gazul de generator de apă, de șist, etc. De asemenea, poate fi găsit într-o serie de gaze reziduale, ca gazele de eșapament, de pulbere, fum de locomotivă, unde au loc arderi incomplete, etc. In unele cazuri, aceste gaze pot fi recuperate, cum este cazul gazelor de furnal și cubilou, recuperarea bazîndu-se tocmai pe conținutul ridicat în CO.

De asemenea, locurile de muncă unde pot surveni cazuri de intoxicații cu CO sînt foarte variate. In minele de cărbune, sau în lucrările subterane în general, la arderea și distilarea cărbunilor sau în fabrici de gaze, la furnale și în turnătorii, există pericolul intoxicațiilor cu CO. Pe locomotive, în special în tuneluri, în sălile de mașini ale vapoarelor, la mașini, uneori pe tractoare, combaine și chiar în avion, CO apare în concentrații mai mult sau mai puțin periculoase. Oxidul de carbon poate apare și în atmosfera unor locuri de muncă din industria fermentativă, ca la uscarea borhotului, fermentarea tutunului, fabrici de pîine, sau în secții anexe, cum ar fi la mașinile de călcat cînd sînt încălzite cu cărbuni sau la copiat planuri la heliograf. Un pericol deosebit îl prezintă acele industrii unde oxidul de carbon este materie primă sau produs principal, ca la sinteza acetonei, fosgenului, alcoolului metilic, acidului formic, oxalic, amoniacului, soda după Leblanc, etc.

Felul cum reacționează oxidul de carbon asupra organismului omenesc părea definitiv admis; se combină cu hemoglobina, pentru a da carboxihemoglobina, blocînd astfel funcțiile oxidante ale sîngelui. In urma studiilor mai recente, s-a stabilit însă că acest mecanism nu este unic.

Astfel se pare că CO se combină și cu citofermentul respirator al lui Warburg, căci altfel nu s-ar putea explica dece mult timp(mult mai mult decît cel necesar descompunerii carboxihemoglobinei) după atacul cu CO, se mai găsește carboxihemoglobină în sînge.

Unii autori (Smelianski, Caplun) arată că CO ar avea o influență deosebită asupra fierului labil din sînge.

Dacă înainte se credea că CO nu ar putea da intoxicații cronice, ci numai acute, cercetările autorilor sovietici, ca Frolov și Pravdin, arată că CO poate produce intoxicări cronice, influențînd cu precădere asupra sistemului nervos.

La noi, cercetările lui Schächter și Moscovici dovedesc că în cazul unui efort fizic intens și în prezența CO, chiar sub limita admisă de 0,02 mg/l pot apare manifestări nervoase, care nu pot fi atribuite nici unui alt toxic. După acești autori, concentrația de CO care nu produce manifestări cronice ar fi de 0,005 mg/l în cazul că se execută un efort fizic intens.

Alte cercetări arată că acțiunea CO poate duce la o sensibilitate a organismului, făcîndu-l susceptibil îmbolnăvirilor, observîndu-se în special o sensibilizare față de tuberculoză (Israelson, Caplun și Smelianski).

După ultimele cercetări s-a reușit a se stabili că CO ar avea o influență mai accentuată în cazul șocurilor, adică a acțiunilor cantităților masive în scurt timp, chiar dacă apoi cantitățile ar scădea mult sub limita de toxicitate. Astfel, deși s-ar putea ca atmosfera să nu fie prea încărcată cu CO, adică să fie chiar sub limită, totuși, locul poate fi periculos, dacă din cînd în cînd ar surveni răbufniri de scurtă durată, însă cu depășiri mari.

Toate aceste aspecte fac necesară găsirea unei metode de analiză continuă, dinamică, a CO în aer. Urmărirea vîrfurilor, a timpului cît omul este supus acțiunii concentrațiilor relativ mari de CO, a felului cum se ating și cum se depășesc aceste maxime, mai lent sau mai brusc, sînt acțiuni ce prezintă un interes deosebit în intoxicațiile cu CO și cunoașterea acestor lucrări poate aduce lumini noi în această problemă.

In afara interesului igienico-sanitar expus mai sus, a posibilității urmăririi concentrației de CO dinamic în atmosferă, acest fel de determinări prezintă un interes tehnic, în vederea proiectării instalațiilor de ventilație.

Cunoașterea cantității de CO ce se degajă în unitatea de timp duce la ușurarea muncii de proiectare, dînd o cifră sigură în problema de rezolvat.

De asemenea, este importantă cunoașterea concentrației CO în fiecare moment în tehnologia substanțelor, în care este folosit ca materie primă.

După cum se vede din cele de mai sus, răspîndirea și importanța CO ca toxic industrial, necesitatea de a cunoaște variația concentrației

în timp, atît din punct de vedere igienico-sanitar, cît și tehnic (ventilație, tehnologie) au fost motive care ne-au pus problema studierii posibilității de dozare dinamică a CO.

Din literatura cercetată, un interes deosebit ne-a atras lucrarea lui Kozleaeva, Petrova și Socolova, care reușesc să transforme variația de concentrație în variație de curent, folosind o metodă conductometrică.

Deși aparatura pare complicată și delicată, totuși permite o dozare precisă, obiectivă, a concentrației dinamice a CO.

Principiul metodei se bazează pe faptul că păstrînd constanți toți factorii ce influențează conductibilitatea electrică a unei soluții (temperatura, solventul, etc) ea va depinde în acest caz de cantitatea de ioni transportori de curent.

Aerul de analizat se trece prin filtre ce reține umiditatea, bioxidul de carbon și solvenții organici, astfel ca aerul să nu conțină decît CO. Aerul astfel curățat este trecut printr-un tub umplut cu pentoxid de iod încălzit la 300°C; în acest mod oxidul de carbon este oxidat conform reacției la bioxid de carbon:

$$5CO + J_2O_5 = CO_2 + J_2$$

Pentru a reține iodul se barbotează apoi amestecul printr-o soluție de iodură de potasiu. Gazul astfel prelucrat este trecut apoi într-un tub lung, în formă de serpentină în straturi succesive de gaz alternînd cu o soluție diluată de NaOH lipsită de Na_2CO_3. Bioxidul de carbon va reacționa cu NaOH formînd Na_2CO_3 în cantitate mai mare sau mai mică, în funcție de concentrația în CO_2.

In felul acesta, soluția se va îmbogăți cu ioni transportori de curent $(CO_3)^{2-}$, lucru care va face ca electroconductibilitatea soluției să varieze în mod aproape proporțional, avînd în vedere că temperatura nu variază și că soluțiile sînt foarte diluate. Măsurînd deci cu un sistem oarecare electroconductibilitatea soluției, vom putea avea o curbă a concentrației, în funcție de rezistență. Dacă miliampermetrul este gradat direct în % CO, putem citi direct % CO, avînd grijă de a regla sistemul pentru punctul zero.

Pentru obținerea dezideratelor de mai sus avem nevoie de un sistem de măsură a electroconductibilității. Din multele metode cunoscute și indicate în literatură pentru acest scop, autorii sovietici au ales un sistem ce se poate vedea în fig. 1. Curentul de la rețea este aplicat la doi potențiometri (R_1 și R_2) legați în serie. Tensiunea necesară este luată de la cursorii acestor potențiometri, trecînd mai departe prin intermediul comutatorului K_2 fie la o rezistență (R_3) etalon de 100 kΩ, fie la celula de măsurare a conductibilității.

Circuitul electric este închis prin primarul unui transformator, în al cărui circuit secundar se găsesc o celulă redresoare cu cuproxid și un miliampermetru de curent continuu.

Se etalonează aparatul, astfel ca fiind în circuit rezistența R_3, miliampermetrul să indice o anumită diviziune, luată ca zero. Apoi se

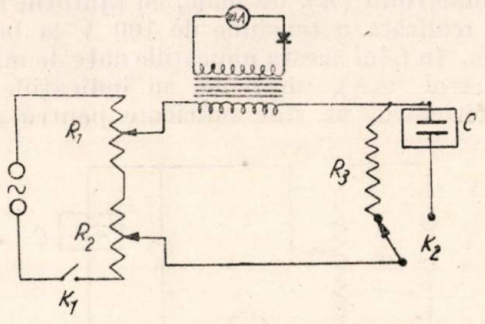


Fig. 1. Schemă electrică:
R_1, R_2 — rezistență reglabilă; R_3 — rezistență etalon; C — celula de măsurarea conductibilității; K_1 — contact; K_2 — contact alternant.

acționează comutatorul, introducînd în circuit celula (C) și citim la miliampermetru intensitatea pe care o raportăm la prima citire făcută cu rezistența etalon. Cadranul miliampermetrului poate fi gradat astfel, încît să indice

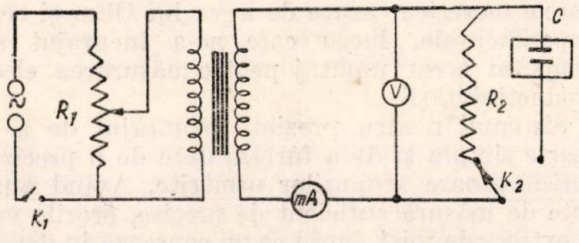


Fig. 2. Schemă electrică:
C — celulă de măsurarea conductibilității; R_1 — rezistență reglabilă; R_2 — rezistență etalon; K_1 — contact; K_2 — contact alternant.

direct rezistența sau mai bine chiar concentrația CO.

Colectivul a încercat și o altă metodă, folosind o tensiune mai ridiată de 4 — 500 V.

Curentul de la rețea este dus la un potențiometru. Cu ajutorul cursorului acestuia se reglează tensiunea în primarul unui transformator de rețea. De la secundarul transformatorului, curentul trecînd printr-un miliampermetru, merge la un comutator, unde poate fi repartizat fie pe o rezistență etalon (R_2), fie la celula (C). Rezistența soluției se determină citind indicațiile date de voltmetrul (V) și miliampermetrul (mA), ambele de curent alternativ, cu clasa de precizie 0,5.

Folosind ca rezistențe etalon cutii decadice, nu am reușit să găsim date concordante cu legea lui Ohm, lucru datorat faptului că transformatorul era de o putere prea mică și tensiunea debitată de el varia odată cu variația rezistențelor externe. Ca urmare, după cîteva încercări, ne-am fixat la o schemă mult mai simplă,

eliminînd transformatorul și rezistența etalon, realizînd montajul descris în fig. 3.

Curentul de la rețea, trecut printr-un stabilizator de tensiune ferorezonant, care nu a mai fost arătat pe figură, este adus la capetele potențiometrului (R), de unde, cu ajutorul cursorului realizăm o tensiune de 100 V la bornele celulei. In felul acesta indicațiile date de miliampermetrul (mA), împreună cu indicațiile date de voltmetru, ne sînt suficiente pentru a cal-

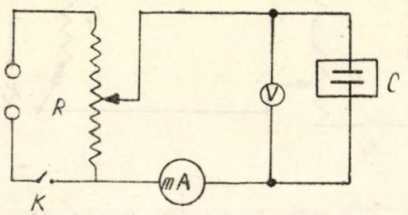


Fig. 3. Schemă electrică
R — rezistență; K — contact; C — celulă de măsurarea conductibilității.

cula rezistența celulei, sau indicațiile în mA cititi, împărțite la 100, ne dau direct conductibilitatea celulei, în kΩ.

Inlocuind celula cu o serie de cutii decadice de rezistențe, am reușit să găsim o concordanță (în limitele erorilor aparatelor folosite) între datele teoretice cerute de legea lui Ohm și cele experimentale, lucru care ne-a încurajat să adoptăm acest montaj pentru măsurarea electroductibilității.

Sistemul nostru prezintă avantajul de a fi foarte simplu și de a furniza date de o precizie satisfăcătoare scopurilor urmărite. Avînd aparate de măsură suficient de precise, erorile vor fi extrem de mici, lucru ce nu contează în determinările pe care ne propunem a le face.

Autorii sovietici descriu că au folosit pentru absorbția CO_2 un sistem format din trei părți distincte (fig. 4); un vas de 1—2 litri, din care, prin sifonare, curgea picătură cu picătură soluția de NaOH în a doua parte constituită din pompa cu picături și serpentina de reacție.

Pompa cu picături este formată în esență dintr-o pară de sticlă. In centrul părții superioare se găsește tubul de legătură cu rezervorul de soluție de NaOH. Tubul acesta se continuă în interiorul perii cu un capilar de 1 mm diametrul interior și 6 mm diametrul exterior, care se prelungește pînă la 15 mm de vîrful perii. Para se continuă cu un tub de 5 mm diametru. Lateral, para are sudat un tub, prin care se face absorbția gazului.

Tubul de 5 mm diametru al perii este drept pe o porțiune de circa 150 mm, apoi formează un cot, continuînd sub forma unei serpentine cu diametrul interior de 100 mm, constituită din 12 spire pe o lungime de 150 mm. La capătul serpentinei se găsește o mică umflătură prevăzută cu două tubușoare : unul de evacuare a gazelor dirijat în sus și altul pentru lichidul de analizat, dirijat în jos.

In continuarea serpentinei urmează o buclă pentru reglarea temperaturii și celula de conductibilitate, ambele puse într-un termostat.

Fiecare picătură căzută din capilarul pompei formează un dop de lichid pe tub, dop ce alunecă apoi în serpentina de reacție, acționînd ca un piston asupra gazelor de analizat. Intre două astfel de pistoane lichide, se va găsi totdeauna o cantitate de gaz absorbit prin pompă.

In acest fel, în serpentină apar straturi succesive de gaz și lichid. La capătul serpentinei, tot CO_2 va fi absorbit. Aerul , care nu reacționează, iese pe tubul de sus, iar picăturile de lichid se adună sub formă de coloană continuă la partea inferioară, trecînd apoi prin celula de conductibilitate și ieșind apoi afară.

In urma experiențelor făcute, am constatat că debitul de picături care trebuie să se păstreze constant, variază în funcție de înălțimea stratului de lichid din vasul superior. Această variație este destul de importantă, în deosebi dacă vasul are o înălțime mai mare.

De asemenea, termostatarea numai a unei singure bucle și a celulei nu este suficientă, întrucît cantitatea de căldură ce poate trece prin pereții sticlei nu este suficientă pentru a regla temperatura cantității de lichid ce trece prin celulă.

Determinînd conductibilitatea unei ape distilate obișnuite de laborator, la 20°C și la 30°C constanța temperaturii fiind menținută de un ultratermostat Höppler care lucrează cu o precizie de ± 0,05°C, nu am observat nici o variație a electroconductibilității, deși în literatură este prevăzută o variație de electroconductibilitate la aceeași diferență de temperatură, de circa 18% față de temperatura de 20°C.

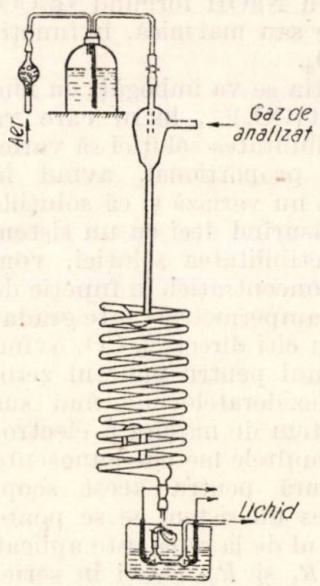


Fig. 4. Aparat de recoltat : rezervorul, pompa de aspirație, serpentina de reacție, celula de măsurare a conductibilității, numai ultima termostatată.

Pentru remedierea acestor deficiențe, ca și pentru mărirea stabilității aparatului, colectivul a realizat un nou prototip, urmărindu-se a se obține o alimentare a pompei cu picături dintr-o coloană de lichid cu o înălțime aproape constantă (fig. 5).

Vasul rezervor (A) format dintr-un cilindru vertical se termină printr-un orificiu (a) cu diametrul de 40 mm într-un alt vas (B) sudat cu primul. Vasul (A) are la partea opusă un dop etanș, iar vasul (B) are un tub care comunică cu atmosfera printr-un filtru

de CO_2. Vasul (B) se termină cu un tub care se continuă cu pompa cu picături şi apoi cu serpentina de recţie. Tubul de recepţie a gazelor este ridicat în sus, iar tuburile pentru ieşirea gazelor şi a picăturilor analizate sînt aduse în jos. In felul acesta tot sistemul formează un tot ce poate fi introdus într-un tub calorimetric ce permite termostatarea întregului sistem, obţinînd totodată şi o rezistenţă mecanică mai mare.

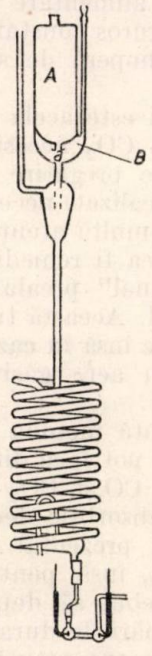


Fig. 5. Aparat de recoltat în întregime termostatat.
A — termostat; a — orificiu; B — vas cu nivel constant.

Sistemul descris permite menţinerea unui nivel constant în vasul (B), avînd astfel asigurată şi constanţa picăturilor. In momentul în care nivelul lichidului scade sub nivelul bazei (a), aerul intră în vasul (A), permiţînd să curgă atîta lichid pînă ce nivelul lichidului din (B) închide orificul (a), cînd aerul, ne mai putînd intra, nu mai lasă să se scurgă lichid, decît atunci cînd nivelul lichidului va scădea iar sub nivelul bazei (a).

Pentru a putea cunoaşte cantitatea absolută de gaz analizată, se determină constanta aparatului, care este reprezentată prin raportul dintre volumul aerului antrenat de o singură picătură şi volumul unei singure picături.

Se încarcă rezervorul cu apă distilată şi se reglează cu ajutorul unei cleme debitul de 24 picături pe minut, ceea ce echivalează cu aproximativ 3 l pe oră. După ce se determină locul primei picături şi al ultimei picături, se numără de cîte ori se opreşte o picătură pe acest parcurs. Apoi se recoltează circa 100 picături, determinîndu-se greutatea. Astfel avem greutatea şi deci şi volumul unei picături.

Se umple apoi serpentina cu apă distilată pe intervalul dintre locul primei şi ultimei opriri. Obţinem în acest mod volumul total, din care, scăzînd volumul tuturor picăturilor, obţinem volumul aerului antrenat, care împărţit la numărul opririlor (picăturile aflate odată în serpentină) obţinem volumul aerului antrenat de o singură picătură. Am găsit în urma experimentărilor făcute $\frac{b}{a} = 18$.

Cunoscînd această constantă a aparatului, îl putem etalona. Concentraţia de CO în mg/l aer este dată de raportul dintre produsul echivalentului oxidului de carbon şi normalitatea soluţiei, supra constanta aparatului:

$$C = \frac{E \cdot 1000.0{,}003}{K} \qquad (1)$$

După determinarea constantei aparatului, trebuie determinată constanta celulei de conductibilitate. Aceasta se determină măsurînd conductibilitatea unei soluţii de KCl de concentraţie cunoscută şi a cărei conductibilitate specifică este dată în tabele şi aplicînd apoi formula:

$$K = \rho \frac{I}{R}$$

unde:

I este intensitatea curentului, în A;
E — tensiunea aplicată la bornele celulei, în V;
ρ — rezistivitatea specifică (inversul conductibilităţii).

Pe de altă parte, K poate fi determinată şi din constantele fizice ale celulei. Prin ambele metode am obţinut rezultate concordante. Pentru celula cu electrozii de platină de 6 × 6 mm şi cu 20 mm distanţă între electrozi, am obţinut $K = 0{,}141$.

In vederea începerii etalonării se recomandă în practica conductometrică stabilirea electroconductibilităţii apei şi a soluţiei de analizat în concentraţie mare, pentru a îndepărta fenomenul de absorbţie. Cifrele obţinute, ţinînd seama de erorile şi sensibilităţile aparatelor de măsură folosite, au ieşit foarte apropiate de cele indicate în tabelele din literatură.

Se introduce apoi în aparat, izolat de atmosfera obişnuită prin filtre de CO_2 circa 250 cm^3 dintr-o soluţie de 0,0007 n de Na_2CO_3, preparată cu apă fără CO_2 şi evitînd contactul cu aerul. Lăsăm să se scurgă întreaga soluţie şi repetăm operaţia de 2—3 ori, pentru a avea certitudinea că soluţia care trece prin celulă este identică cu soluţia de Na_2CO_3 0,0007 n introdusă iniţial. Intensitatea am măsurat-o cu un miliampermetru de 3 mA la o tensiune de 100 V. Cifra citită corespunde unei concentraţii echivalente în CO mg/l aer calculată după formula (1)

$$CO \text{ mg/l} = \frac{14.1000.0{,}0007}{18} = 0{,}54 \text{ mg/l}.$$

Deci la intensitatea de 2,1 mA citită la miliampermetru la o tensiune de 100 V la bornele celulei, corespunde o concentraţie de 0,54 mg/l CO.

In mod analog repetăm operaţia pentru un amestec de 75% Na_2CO_3 şi 25% NaOH care corespunde unei concentraţii de 0,41 mg/l CO avînd circa $2{,}2 \cdot 10^{-3}$ A, apoi pentru 50% Na_2CO_3 plus 50% NaOH, corespunzător unei concentraţii de 0,27 mg/l CO, apoi a concentraţiei de 25% Na_2CO_3 plus 75% NaOH echivalent cu 0,14 mg/l CO şi însfîrşit petru o soluţie NaOH 0,0007 n corespunzător pentru 0 mg/l CO. Datele obţinute sînt trecute în tabela 1.

Trebuie accentuat în mod deosebit ca soluțiile să fie lipsite de CO_2, apa folosită să nu conțină CO_2, transvazarea soluțiilor să se facă

Tabela 1

	Na_2CO_3 0,0007 *n*	0,54 mg/lCO	$2,1 \cdot 10^{-3}$A
75 %	Na_2CO_3 + 25 %NaOH	0,41 „ „	$2,2 \cdot 10^{-3}$A
50 %	Na_2CO_3 + 50 %NaOH	0,27 „ „	$2,4 \cdot 10^{-3}$A
25 %	Na_2CO_3 + 75 %NaOH	0,14 „ „	$2,6 \cdot 10^{-3}$A
	Na OH 0,0007 *n*	0 „ „	$2,8 \cdot 10^{-3}$A

numai prin sifonări închise, folosind filtre de CO_2.

Datele obținute mai sus au fost introduse într-o diagramă, obținînd astfel o curbă a

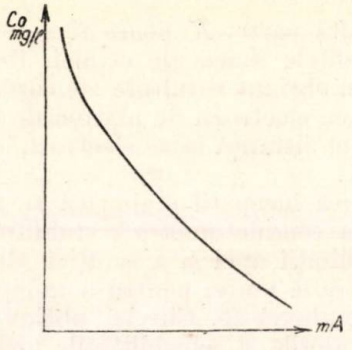


Fig. 6. Diagrama variației conductibilității funcție de concentrația CO.

concentrației CO — în funcție de curent, avînd aspectul din fig. 6.

In baza lucrărilor făcute, putem trage concluzia că aparatul realizat prezintă o serie de avantajii deosebite. Astfel, în afară de faptul că permite o dozare dinamică a CO, analizele făcute sînt foarte rapide, o analiză durînd maximum 5 minute, exceptînd timpul de luarea probei. Datele sînt precise, avînd o bună reproductibilitate și lucrînd cu un cadran etalonat, aceasta permite îndepărtarea erorilor sistematice.

In afara acestor avantaje care, inconstestabil, prezintă o trăsătură foarte pozitivă a metodei, există totuși și cîteva dezavantaje, pe care le vom analiza mai jos.

In primul rînd faptul că nu s-a reușit încă să se obțină o constanță riguroasă a căderii picăturilor în timp îndelungat, face ca metoda să nu poată fi aplicată în faza actuală în ateliere industriale, întrucît de pildă numărul picăturilor variind în minus cu circa 10% în 4 ore, rezultă că determinările nu sînt absolut precise la durate mari. Determinările dinamice vor fi, de asemenea, deformate prin faptul că axa timpului nu va fi pe toată lungimea ei uniform divizată, diviziunile nefiind echidistante.

Folosirea acestui aparat ca sistem de alarmă în cadrul unui proces tehnologic continuu, este oarecum dificilă, din cauză, că ar necesita o reglare periodică în forma actuală. Acest impediment ar putea fi probabil înlăturat prin realizarea unui alt sistem de alimentare al pompei, care să aibă un debit riguros constant. Aceasta ar cere însă multă manoperă de sticlărie.

Un alt impediment al metodei este acela că aplicarea ei la dozarea CO și a CO_2 necesită îndepărtarea CO_2 din mediul de pregătire al soluțiilor, lucru relativ greu de realizat, necesitînd o manipulare mai dificilă și multă atenție. Dezavantajul acesta însă ar putea fi remediat prin pregătirea de soluții „Fixanal" prealabil pregătite într-un laborator special. Această trăsătură negativă a metodei dispare însă în cazul determinării altor substanțe din aer, găsind absorbantul indicat.

In concluzie, așa cum se prezintă metoda în în faza actuală, cu ajutorul ei se pot face diferite dozări de gaze, nu numai CO și CO_2 — evident folosind alte soluții de absorbție decît soluția de NaOH, așa cum a fost prezentat în lucrare, cu o precizie acceptabilă, însă pentru durata de timp care nu vor trebui să depășească 3—4 ore. Pentru determinări de durată mai lungă vor trebui făcute ușoare retușări asupra dispozitivului de picurare în pompă, astfel încît să se păstreze pe cît posibil același număr de picături pe minut folosit în cursul primelor două ore.

O îmbunătățire în sistemul de alimentare al pompei, în vederea obținerii unui număr constant de picături pe minut, indiferent de lungimea timpului, va face ca această metodă să devină utilă multor cercetări din laboratoare sau industrie, în domeniul analizei continue a gazelor. Chiar dacă colectivul nu a reușit pînă în prezent să dea o soluție ideală în această problemă, totuși, prin rezultatele obținute a demonstrat că metoda este aplicabilă cu rezultate mulțumitoare, punînd totodată la dispoziția altor cercetători o serie de date care vor putea fi utile.

Bibliografie

[1] *Kozleaeva T. N., Petrova M. A. și Socolova M. I.*: Metode fizico-chimice de determinarea gazelor și vaporilor în aerul întreprinderilor industriale, LIOT VȚSPS, Leningrad, 1949.
[2] *Glasstone S.*: Introducere în electrochimie, Kabanov Moscova, Internationale Litteratur, 1951.
[3] *Atanasiu I.*: Electrochimie, Institutul Politehnic, București, 1954.
[4] *Ermolenko*: Aerajul Minelor, Moscova, Metalurgh. 1950.
[5] *Venat V. T. și Lebenheva T. A.*: Aparat portativ pentru determinarea cantităților mici de CO, Zav. Lab. 1950, 8.
[6] *Genaud M. P.*: Gaz du combat, 1935.
[7] *Malsalles*: Gaz du combat, 1935.
[8] *Pavlovsky I. și Gimbisk*: Przegl. gorn., 1952 r, Varșovia.
[9] *Falkenhasen*: Elektrolytes, Felix Arian Paris, 1934.

ANALIZA AUTOMATĂ A GAZELOR IN INDUSTRIA CHIMICĂ

Ing. L. BADEA

In industria chimică se întîlnesc deseori materii prime produse intermediare și produse finite în stare gazoasă.

Analiza gazelor joacă un rol important în controlul multor procese chimice, ca de exemplu :

— Procese de ardere.
— Procese de hidrogenare.
— Procese de ventilație.
— Procese de cracarea hidrocarburilor în vederea obținerii de olefine.
— Procese de sinteze de gaze care necesită puritați ridicate ale componenților.
— Procese catalitice în care prezența anumitor gaze este dăunătoare, producînd distrugerea catalizatorilor.
— Procese de orice natură cu componenți gazoși care prezintă pericol de explozie, incendiu, toxicitate sau coroziune.

Tendința spre automatizarea instalațiilor chimice moderne a impus înlocuirea analizoarelor de gaze cu funcționare periodică, prin analizoare cu funcționare continuă.

Analizoarele automate de gaze folosite, sînt variate în cea ce privește construcția lor și componenții analizați. Acestea pot fi clasificate din mai multe puncte de vedere.

— După componentul analizat :

oxigen, bioxid de carbon, acetilenă etc.

— După funcțiile aparatului :

indicator,
înregistrator,
indicator și înregistrator.

— După principiul de funcționare :

absorbția chimică,
conductivitatea termică,
conductivitatea electrică,
căldura de absorbție,
căldura de reacție,
susceptibilitatea magnetică,
absorbția razelor infraroșii,
ionizarea gazelor,
refracția luminii în gaze,
viteza de propagare a undelor,
difuziunea gazelor prin pereți poroși.

Deseori, în literatură se clasifică analizoarele în :

— chimice, bazate pe reacția chimică a unuia sau mai multor gaze cu anumite substanțe, și

— fizice, bazate pe variația unor parametri fizici caracteristici gazelor de analizat.

Analizoarele de gaze sînt uneori prevăzute cu dispozitive de semnalizare acustice și optice și dispozitive de comandă.

In cele ce urmează vom descrie principalele analizoare automate de gaze, utilizate în industria chimică.

Aparatele care determină concentrația gazelor pe baza greutății specifice nu vor fi tratate în prezenta lucrare.

Analizoare bazate pe absorbția chimică

Dintr-un amestec gazos sînt absorbiți selectiv, unul sau mai mulți componenți, măsurîndu-se reducerea volumului inițial.

Analizoarele de acest tip se denumesc de obicei după numărul componenților al căror conținut se determină.

Analizoare Simplex, Mono-Simplex sau Simplex-monox, pentru un component.

Analizoare Duplex, Mono-Duplex sau Duo-Monox, pentru doi componenți.

Analizoare Triplex, sau Mono-Triplex, pentru trei componenți.

Dintre analizoarele bazate pe absorbția chimică, o largă utilizare au analizoarele de O_2, CO_2,CO_2 și $CO + H_2$ din gazele rezultate în procesele de ardere. In fig. 1 este reprezentat

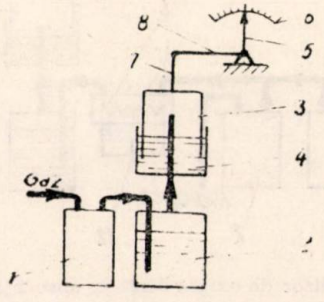


Fig. 1. Analizor de gaz bazat pe absorbția chimică : *1* — vas de măsură ; *2* — vas de absorbție ; *3* — clopot ; *4* — cilindru ; *5* — ac indicator ; *6* — cadran ; *7* și *8* — tijă.

schematic un analizor de gaz, bazat pe absorbția chimică.

Gazul de analizat este aspirat periodic (2—3 minute) în vasul de măsură *1* (100—200 cm^3) cu ajutorul unei pompe cu mercur sau pompe cu apă.

Din vasul de măsură *1*, gazul este împins în vasul de absorbție *2*, umplut cu soluție absorbantă, unde este absorbit componentul pentru care este etalonat aparatul. Gazul neabsorbit este introdus sub clopotul *3*, cufundat în cilindrul *4*, umplut de obicei cu ulei de parafină.

Deplasarea clopotului este proporţională cu micşorarea volumului gazului, deci cu conţinutul de component absorbit.

Acul indicator *5*, indică pe cadranul *6*, prin intermediul pîrghiilor *8* şi *9* conţinutul procentual al acestuia în gazul de analizat.

Cînd aparatul este prevăzut cu un dispozitiv de înregistrare grafică, pe hîrtia diagramă vor fi reprezentate rezultatele analizelor prin linii unele sub altele (fig. 2).

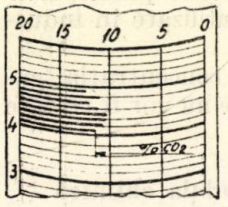


Fig. 2. Diagrama analizorului de bioxid de carbon din gazele de ardere.

Analizorul de bioxid de carbon construit pe acest principiu, este aplicat în mai toate industriile, în special pentru controlul arderii combustibililor solizi, lichizi şi gazoşi prin analiza gazelor de ardere.

Analizoarele de tipul celui descris se folosesc pentru : amoniac (absorbant : acid sulfuric cu densitatea 1,27) bioxid de sulf (absorbant soluţia acidă de bicromat de potasiu), clor, acid clorhidric gazos şi mai ales bioxid de carbon (absorbant : soluţie de bioxid de potasiu).

In unele procese de ardere, controlul excesului de aer se face prin determinarea conţinutului de oxigen din gazele de ardere.

Analizorul de oxigen, reprezentat schematic în fig. 3 se bazează pe măsurarea micşorării

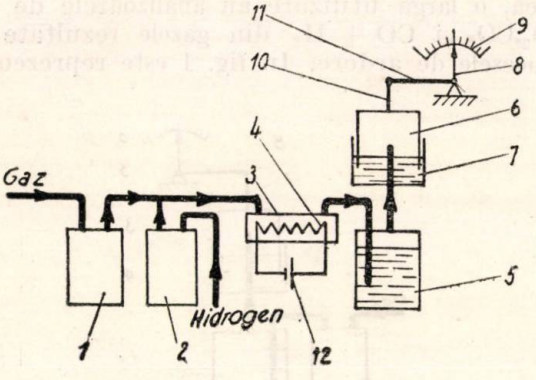


Fig. 3. Analizor de oxigen bazat pe absorbţia chimică : *1* — vas de măsură pentru gazul de analizat ; *2* — vas de măsură pentru hidrogen ; *3* — cameră de ardere ; *4* — rezistenţă de încălzire ; *5* — vas de condens ; *6* — clopot ; *7* — cilindru ; *8* — ac indicator ; *9* — cadran ; *10, 11* — tijă ; *12* — sursă de curent.

volumului gazului, în urma transformării oxigenului în apă. Gazul de analizat, aspirat în vasul de măsură *1*, se amestecă cu hidrogenul aspirat în vasul de măsură *2* şi intră în camera de ardere *3*, încălzită cu rezistenţa electrică, *4*. In prezenţa catalizatorilor, la o temperatură de circa 300°C se formează vapori de apă care se condensează în vasul de condens *5*. Deplasarea clopotului *6* este proporţională cu micşorarea de volum datorită transformării oxigenului în apă.

Analog cu analizorul de oxigen este analizorul de hidrogen. In acest caz, în vasul de măsură *2* se aspiră oxigen,

Analizorul de CO_2 şi ($CO + H_2$) Conţinutul de bioxid de carbon sau oxigen din gazele de ardere nu poate caracteriza în întregime excesul de aer. Pentru un control exact este necesar să se determine conţinutul de bioxid de carbon şi conţinutul gazelor necombustibile ($CO + H_2$). Analizorul de CO_2 şi ($CO + H_2$) este asemănător analizorului de CO_2, diferind de aceasta prin prezenţa unui întrerupător cu mercur şi a unei camere de ardere.

Gazul de analizat trece alternativ printr-o cameră de ardere sau evitînd-o. Trecînd prin camera de ardere la o temperatură de circa 700°C, în prezenţă de catalizator oxid de cupru, oxidul de carbon se transformă în bioxid de carbon, iar hidrogenul în vapori de apă.

Gazul de analizat aspirat în vasul de măsură *1* trece prin întrerupătorul cu mercur *2*, în vasul de absorbţie *3*, cu soluţie de hidroxid de potasiu unde este absorbit bioxidul de carbon. Acul indicator *6* indică pe cadranul *7* conţinutul procentual al acestuia.

La timpul următor, un mecanism determină schimbarea poziţiei întrerupătorului *2*, (*B*), gazul de analizat trecînd prin camera de ardere *10*. Volumul gazului care iese din camera de ardere, se micşorează în vasul de absorbţie *3*, corespunzător conţinutului de apă, care condensează

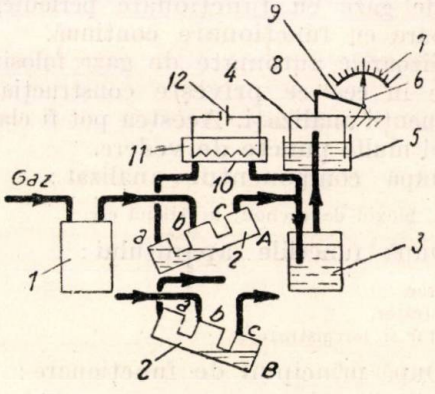


Fig. 4. Analizor de CO_2 şi (CO % H_2) : *1* — vas de măsură ; *2* — întrerupător cu mercur ; *3* — vas de absorbţie ; *4* — clopot ; *5* — cilindru ; *6* — ac indicator ; *7* — cadran ; *8, 9* — tijă ; *10* — cameră de ardere ; *11* — rezistenţă de încălzire ; *12* — sursă de curent.

şi bioxidului de carbon (iniţial plus cel provenit din oxid de carbon) care este absorbit. Acul indicator *6* va indica pe cadranul *7* conţinutul de $CO_2 + CO + H_2$ din gazul de analizat.

Cînd aparatul este prevăzut cu un dispozitiv de înregistrare grafică, pe hîrtia diagramă vor fi trasate alternativ linii scurte, reprezentînd conţinutul de CO_2 şi linii mai lungi, reprezentînd conţinutul de $CO_2 + CO + H_2$. (Fig. 5).

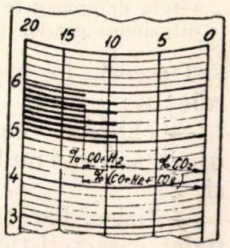


Fig. 5. Diagrama analizorului de CO_2 + (CO + H_2) din gazele de ardere.

Analizoare bazate pe conductivitatea termică

Gazul de analizat este trecut printr-o cameră în interiorul căreia se află un filament încălzit electric. Temperatura filamentului este invers proporțională cu conductivitatea termică a

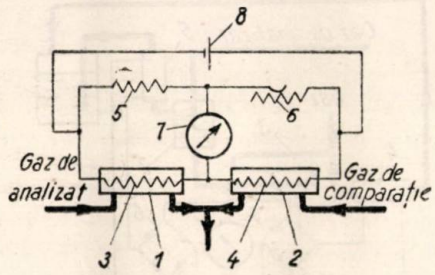


Fig. 6. Analizor de gaz bazat pe conductivitatea termică.
1 — cameră de măsurare; *2* — cameră de comparație; *3,4* — fir de platin; *5* — rezistență; *6* — rezistență variabilă; *7* — aparat indicator; *8* — sursă de curent.

gazului, iar aceasta depinde de compoziție. Temperatura filamentului se determină prin valoarea rezistenței sale, cu ajutorul unei punți Wheatstone.

Analizoarele de acest tip servesc la determinarea procentuală a componenților a căror conductivitate diferă apreciabil de a celorlalți componenți din amestecul gazos. Metoda conductivității termice nu poate fi aplicată de exemplu, la analiza oxigenului și azotului, unul în prezența celuilalt și a bioxidului de sulf în prezența metanului, și invers.

Gazul de analizat este introdus în camera de analizare *1*, în interiorul căreia se află firul de platin *3*, încălzit electric. Pentru eliminarea erorilor produse de variația temperaturii gazului și a tensiunii curentului de încălzire, se folosește un gaz de comparație, (de obicei aer sau azot) care se introduce în camera de comparație *2*.

Variația compoziției procentuale a gazului determină variația tensiunii în circuitul punții Wheatstone. Aparatul indicator *7*, (milivoltmetru), este gradat în procente ale componentului care se măsoară. Rezistența reglabilă *6* servește pentru aducerea aparatului indicator la *0*.

Aparatul descris se folosește de obicei pentru bioxid de carbon sau hidrogen.

In fig. 7 este reprezentat schematic un analizor de bioxid de carbon, care folosește și absorbția chimică. Aparatul nu mai necesită gaz de comparație.

Gazul de analizat este introdus prin camera de măsurare *1* în vasul de absorbție *2*, umplut cu soluție de hidroxid de potasiu. Bioxidul de carbon din gaz este absorbit. Gazul rămas trece prin camera de comparație *3*, ieșind apoi în atmosferă.

Variația tensiunii curentului din puntea de măsurare este proporțională cu cantitatea de bioxid de carbon absorbită, aparatul indicator *8* fiind gradat direct în procente ale acestuia.

In fig. 8 este reprezentat schematic un analizor de oxigen. Gazul de analizat este amestecat cu hidrogen și introdus în camera de ardere *2*, încălzită cu rezistența *4*, unde oxigenul din

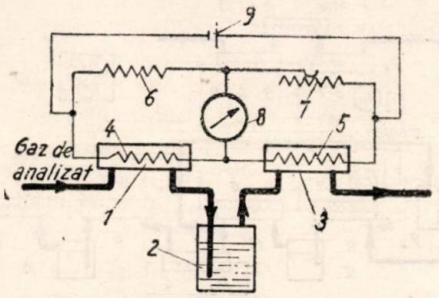


Fig. 7. Analizor de bioxid de carbon:
1 — camera de măsurare; *2* — vas de absorbție; *3* — cameră de comparație; *4, 5* — fir de platin; *6* — rezistență *7* — rezistență variabilă; *8* — aparat indicator; *9* — sursă de curent.

gaz se combină cu hidrogenul formînd vapori de apă. Amestecul gazos care iese din camera de ardere se trece prin camera de comparație *3*, conține mai puțin hidrogen decît cel din camera *1*, determinînd variația tensiunii curentului din puntea de măsurare, proporțional cu cantitatea de oxigen din gazul inițial.

Analizorul de CO, CO_2 și H_2 din gazele de ardere, reprezentat schematic în fig. 9, permite determinarea simultană a conținutului procentual a trei componenți.

Aparatul folosește și absorbția chimică.

Gazul de analizat se împarte în mod constant și continuu în 2 părți. O parte se amestecă cu hidrogen și trece în secția pentru analiza oxigenului, identică în ceea ce privește funcționarea cu analizorul din fig. 8. Conținutul de

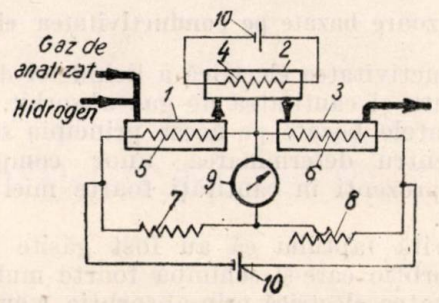


Fig. 8. Analizor de oxigen:
1 — cameră de măsurare; *2* — cameră de ardere; *3* — cameră de comparație; *4* — rezistență de încălzire; *5, 6* fir de platin; *7* — rezistență; *8* — rezistență variabilă; *9* — aparat indicator; *10* — sursă de curent.

oxigen este indicat de către un compensator electronic *10*, pentru trei locuri de măsură.

O altă parte din gaz trece în secția pentru măsurarea conținutului de bioxid de carbon identică în ceea ce privește funcționarea cu analizorul din fig. 7. Conținutul procentual al acestuia este indicat de aparatul indicator *10*.

Gazul de analizat care iese din camera de comparație *6*, se amestecă cu oxigen și intră

în camera de ardere *14*, încălzită cu rezistența *4*. In prezență de catalizator, oxidul de carbon din gaz se transformă în bioxid de carbon. Din camera de ardere *14*, gazul trece în secția pentru măsurarea conținutului de oxid de

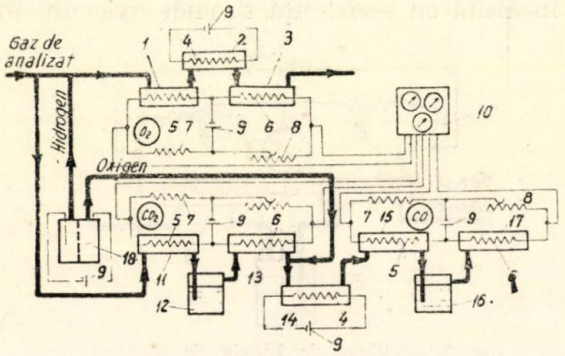


Fig. 9. Analizor de CO, CO_2 și H_2 din gazele de ardere:
1 — cameră de măsurare; *2* — cameră de ardere; *3* — cameră de comparație; *4* — rezistență de încălzire; *5, 6* — fir de platin; *7* — rezistență; *8* — rezistență variabilă; *9* — sursă de curent; *10* — aparat indicator (compensator electronic); *11* — cameră de măsurare; *12* — vas de absorbție; *13* — cameră de comparație; *14* — cameră de ardere; *15* — cameră de măsurare; *16* — vas de absorbție; *17* — cameră de comparație; *18* — celulă de electroliză.

carbon. Bioxidul de carbon provenit din oxidul de carbon conținut în gaz, este absorbit în vasul de absorbție *16*, umplut cu soluție de hidroxid de potasiu. Diferența de potențial, creată în puntea de măsurare, este proporțională cu conținutul de oxid de carbon din gaz, indicat la aparatul indicator *10*.

Hidrogenul și oxigenul necesar aparatului se obțin prin electroliza apei în celula de electroliză *18*.

Analizorul descris servește la analiza gazelor de ardere în procesele care necesită un control riguros.

Analizoare bazate pe conductivitatea electrică

Conductivitatea electrică a lichidelor depinde de natura și cantitatea de gaz absorbit.

Aparatele bazate pe acest principiu se folosesc pentru determinarea unor componenți gazoși prezenți în cantități foarte mici (urme) în gaze.

Datorită faptului că au fost găsite lichide de absorbție care-și schimbă foarte mult conductivitatea electrică prin absorbție, s-au putut realiza sensibilități de măsurare neatinse cu celelalte aparate.

De exemplu hidrogenul sulfurat poate fi măsurat într-o diluare de 1 : 100 000 000.

In fig. 10 este reprezentat schematic un astfel de aparat.

Gazul de analizat se amestecă cu lichidul de absorbție care vine din vasul de alimentare *1*, în vasul de amestecare *2*. Absorbția cantitativă a componentului pentru care este etalonat aparatul, se realizează în serpentina *3*. Amestecul lichid-gaz se împarte într-o ramificație fără gaz care trece prin celula de măsurare *4* și într-o ramificație din care gazul iese din atmosferă.

Conductivitatea electrică a lichidului, după absorbție este comparată cu conductivitatea electrică a lichidului înainte de absorbție (măsurată în celula de comparație *5*) cu ajutorul unei scheme de comparație formată din redresoarele *6* și aparatul indicator (milivoltmetru) *7*. Lichidul de absorbție se recirculă pînă la scăderea puterii de absorbție.

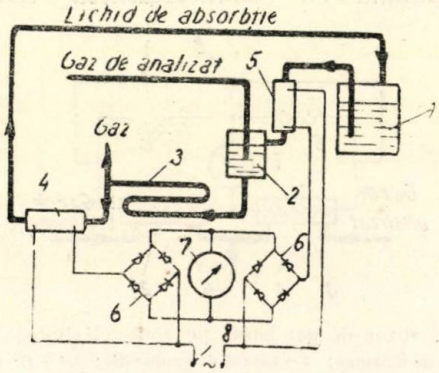


Fig. 10. Analizor bazat pe conductivitatea electrică:
1 — vas de alimentare; *2* — vas de amestecare; *3* — serpentină; *4* — celulă de măsurare; *5* — celulă de comparație; *6* — redresor; *7* — aparat indicator; *8* — sursă de curent.

Aparatul descris se utilizează la determinarea conținutului procentual al hidrogenului sulfurat, bioxidului de carbon, bioxidului de sulf sau amoniacului în amestecurile gazoase.

Analizoare bazate pe căldura de absorbție.

Prin absorbția unui gaz într-un lichid, se degajă o cantitate de căldură care depinde de cantitatea de gaz absorbită. Analizoarele de gaz bazate pe căldura de absorbție se folosesc în special pentru limite de măsură mici.

In fig. 11 este reprezentat schematic un analizor de gaz de acest tip.

Gazul de analizat cu viteză constantă vine în contact cu lichidul de absorbție din vasul

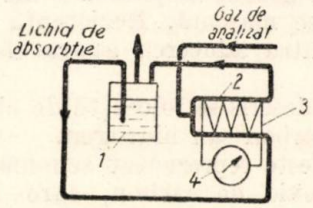


Fig. 11. Analizor de gaz bazat pe căldura de absorbție:
1 — vas de alimentare; *2* — tub de măsurare; *3* — baterie de termocuple; *4* — aparat indicator.

de alimentare *1*, în tubul de măsurare *2*. Căldura dezvoltată în urma absorbției este proporțională cu cantitatea de gaz absorbită. Diferența de temperatură a lichidului de absorbție înainte și după absorbție produce în bateria de

termocuple *3*, o forță electromotoare măsurată de aparatul indicator (milivoltmetru) *4* a cărui scară este gradată în procente de component măsurat.

Analizorul descris se utilizează pentru componenții care pot fi absorbți, produsul rezultat fiind solubil.

Cu mult succes se folosește un asemenea aparat pentru analiza hidrogenului sulfurat și a oxigenului pentru concentrații pînă la 0,05%.

Analizoare bazate pe căldura de reacție

Căldura de reacție produsă prin arderea unui component a unui amestec gazos este proporțională cu cantitatea acestuia în amestec.

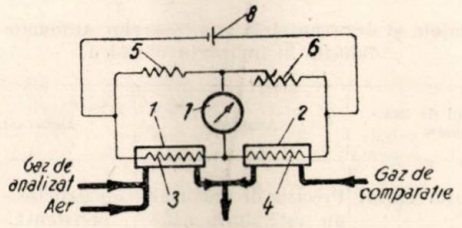


Fig 12. Analizor de CO + H_2 bazat pe căldura de reacție : *1* — cameră de ardere; *2* — cameră de comparație; *3* —, *4* fir de platin; *5* — rezistență; *6* — rezistență variabilă; *7* — aparat indicator; *8* — sursă de curent.

In fig. 12 este reprezentat schematic un analizor de CO + H_2 din gazele de ardere, care funcționează pe acest principiu.

Gazul de analizat intră în camera de ardere *1*, care conține firul de platin *3*, încălzit la 450... 500°C.

Oxidul de carbon și hidrogenul din gaz ard, transformîndu-se în bioxid de carbon și respectiv vapori de apă. Firul de platin *2* servește în acest caz și drept catalizator, coborînd temperatura de ardere a componenților specificați mai sus, de la 900 la 500°C. Arderea se produce datorită oxigenului liber aflat în gaz sau aerului suplimentar adăugat.

In camera de comparație *2* este introdus gazul de comparație.

In urma căldurii degajate prin arderea oxidului de carbon și hidrogenului, temperatura firului de platin *3* se ridică și în consecință crește rezistența sa electrică, determinînd dezechilibrarea punții de măsură.

Forța electromotoare măsurată de aparatul indicator (milivoltmetru) *7* este proporțională cu conținutul de oxid de carbon și hidrogen din gazul de analizat.

Analizoare bazate pe susceptibilitatea magnetică

In general gazele sînt diamagnetice. Excepție fac : oxigenul, oxidul și bioxidul de azot care sînt paramagnetice. Substanțele paramagnetice sînt atrase de un cîmp magnetic, iar cele diamagnetice sînt respinse de un astfel de cîmp.

O largă utilizare au analizoarele de oxigen bazate pe susceptibilitatea magnetică.

In fig. 13 este reprezentat schematic un analizor de oxigen de acest tip.

Gazul de analizat trece cu debit constant prin camera inelară *1*, din metal. Camera inelară este prevăzută cu o țeavă diametrală transversală *2*, cu pereți foarte subțiri și executată dintr-un material izolant (de obicei sticla).

Țeava *2* se află în cîmpul magnetic al unui permanent foarte puternic *3* și posedă o spirală de încălzire din platin *4*.

Moleculele de oxigen din gazul de analizat care trece prin camera inelară *1*, sînt atrase

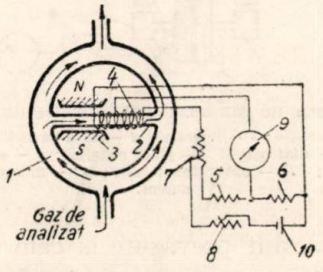


Fig. 13. Analizor de oxigen bazat pe susceptibilitatea magnetică : *1* — camera inelară; *2* — țeavă; *3* — magnet; *4* — spirală de încălzire; *5,6* — rezistență; *7,8* — rezistență variabilă; *9* — aparat indicator; *10* — sursă de curent.

mai puternic de către cîmpul magnetic neîncălzit (din partea stîngă) decît de cel încălzit (din partea dreaptă). Curentul de oxigen răcește jumătatea stîngă a rezistenței de încălzire *4* mai puternic decît pe cea dreaptă, producînd o diferență de presiune de circa 10^{-3} mm coloană de apă, care determină circulația curentului de oxigen în sensul de la stînga la dreapta.

Spirala de încălzire *4* are la mijlocul ei o ramificație pentru luare de curent și împreună cu rezistențele *5*, *6* și *8* formează o punte de măsură.

Răcirea spiralei *4* la o valoare a intensității cîmpului magnetic și a curentului de încălzire, este proporțională cu conținutul de oxigen din gaz și se măsoară prin valoarea rezistenței sale electrice.

Analizoare bazate pe absorbția razelor infraroșii

Determinarea concentrației unui component într-un amestec gazos, se face prin măsurarea încălzirii unei cantități determinate de gaz rezultată în urma absorbției de raze infraroșii.

Absorbția de raze infraroșii este dependentă de compoziția gazului de analizat.

Moleculele simple : oxigenul, hidrogenul, azotul, gazele nobile, nu au spectru de absorbție în infraroșu. Oxidul și bioxidul de carbon, hidrocarburile și alți compuși organici au spectru de absorbție în infraroșu și se pretează pentru analiză.

In fig. 14 este reprezentat schematic un analizor bazat pe absorbția de raze infraroșii.

Gazul de analizat trece cu un debit constant prin tubul de absorbție *1*. Prin tubul *2* trece un gaz de referință (de obicei aer uscat). Tu-

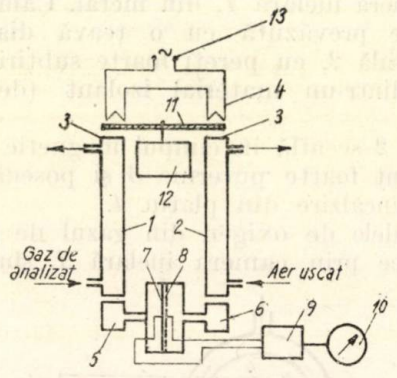


Fig. 14. Analizor de gaz bazat pe absorbție de raze infraroșii.
1,2 — tub de absorbție; *3* — fereastră; *4* — sursă de radiație; *5,6* — cameră de măsurare; *7* — diafragmă; *8* — placă metalică; *9* — amplificator; *10* — aparat indicator; *11* — obturator rotativ; *12* — motor; *13* — sursă de curent.

burile *1* și *2* sînt prevăzute la cele două extremități cu ferestre transparente *3*, pentru radiațiile infraroșii.

Sursa de radiație constînd dintr-un filament de nichel crom *4*, încălzit electric, trimite în tuburile *1* și *2* două fascicole de raze. Cele două fascicole ajung în camerele de măsurare *5* și *6*, separate prin diafragma *7*. Camerele de măsurare sînt umplute cu componentul pur al cărui conținut se determină. Radiațiile transmise prin tuburile *1* și *2* sînt absorbite de gazul pur în cele două camere de măsurare *5* și *6*, determinînd o creștere a temperaturii acestui gaz și în consecință a presiunii. Dacă transmisia prin cele două tuburi *1* și *2* este identică, diafragma rămîne staționară.

Cînd în gazul de analizat care trece prin tubul *1* se află un component care absoarbe raze infraroșii, transmisia prin tuburile *1* și *2* devine inegală și diafragma *7* se deplasează.

Deplasarea diafragmei are loc numai atunci cînd gazul de analizat absoarbe raze cu frecvențe corespunzătoare domeniului de absorbție din spectrul caracteristic gazului din camerele *5* și *6*. Prezența altor componenți în amestecul gazos nu afectează deplasarea diafragmei *7*. Pentru o anumită intensitate a radiației și un anumit randament al aparatului, deplasarea diafragmei depinde numai de cantitatea de energie radiată, absorbită de gazul de analizat din tubul de absorbție *1*.

Diafragma *7* formează unul dintre electrozii unui condensator electric, celălalt electrod fiind constituit de placa metalică *8*.

Deplasarea diafragmei *7* produce variații ale capacității electrice a condensatorului, care sînt amplificate în amplificatorul *9* și transmise aparatului indicator *10*. Obturatorul rotativ *11* întrerupe fascicolul de raze (de cîteva ori pe secundă) creînd o tensiune alternativă la amplificatorul *9*.

Cînd analizoarele de acest tip servesc pentru analiza gazelor ai căror componenți posedă spectre de absorbție care se suprapun, tuburile de absorbție sînt prevăzute cu filtre optice speciale.

Analizoarele bazate pe absorbția razelor infraroșii au aplicabilitate în industria chimică pentru analiza bioxidului de carbon, oxidului de carbon, etilenei, metanului, acetilenei și etanului.

Analizoarele bazate pe ionizarea gazelor și cele bazate pe refracția luminii în gaze, se folosesc deocamdată numai în laborator. Analizoarele

Avantajele și dezavantajele analizoarelor automate de gaze folosite în industria chimică

Principiul de funcționare	Avantaje	Dezavantaje
Absorbția chimică	Precizia de măsurare nu este influențată de prezența componenților corosivi. Domeniu larg de aplicabilitate.	Construcție, puțin rezistentă. Întreținere relativ complicată (necesită etalonări frecvente).
Conductivitatea termică a gazelor	Precizie de măsurare ridicată ($\pm$ 0,2 %) Domeniu larg de aplicabilitate. Construcție, exploatare și întreținere simplă.	Precizia de măsurare este influențată de prezența substanțelor corosive.
Conductivitatea electrică a lichidelor	Precizie de măsurare foarte ridicată. Domeniu larg de aplicabilitate. Consum redus de gaz de analizat.	Construcție relativ complicată. Întreținere relativ complicată (necesită etalonări frecvente).
Căldura de absorbție	Precizie de măsurare ridicată (0,05 %). Construcție simplă (nu are surse auxiliare de energie). Consum redus de gaz (5—10 cm³/min).	Întreținere relativ complicată (necesită etalonări frecvente).
Căldura de reacție	Precizie de măsurare ridicată. Construcție, exploatare și întreținere simplă.	Precizia de măsurare este influențată de prezența substanțelor corosive.
Susceptibilitatea magnetică	Precizie de măsurare ridicată, măsurare rapidă, siguranță în exploatare. Exploatare și întreținere comodă. Consum redus de gaz de analizat (60 cm³/min.).	Precizia de măsurare este influențată de temperatura și presiunea mediului ambiant și de prezența oxizilor de azot în gazul de analizat. Domeniu redus de aplicabilitate.
Absorbția razelor infraroșii	Precizie de măsurare ridicată. Domeniu larg de aplicabilitate.	Construcție și întreținere complicată.

bazate pe viteza de propagare a undelor în gaze și cele bazate pe difuziunea gazelor prin pereți poroși, sînt rareori utilizate în industria chimică.

Avantajele și dezavantajele analizoarelor de gaze folosite în industria chimică sînt arătate în tabela 1.

Instalarea analizoarelor automate de gaze la instalațiile chimice

Buna funcționare a analizoarelor este determinată în mare măsură de instalarea acestora.

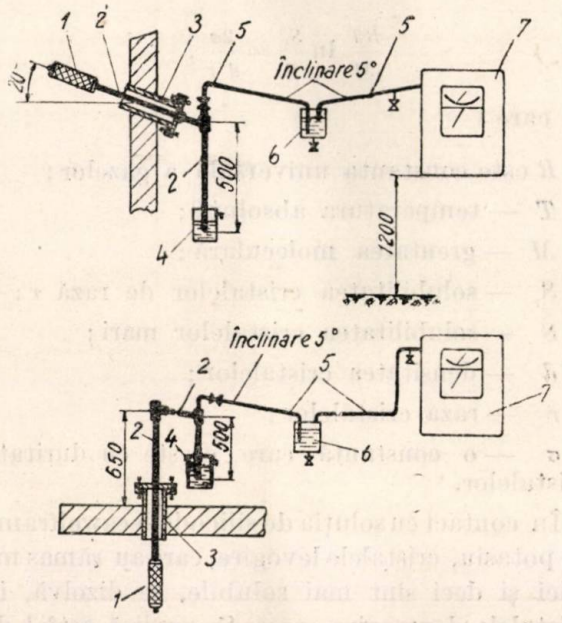


Fig. 15 Montajul unui analizor automat de faze.
1 — filtru; *2* — conductă 1/2"; *3* — ștuț 2½"; *4* — vas de condens; *5* — conductă 3/8"; *6* — vas cu apă; *7* aparat de măsură.

Montajul unui analizor implică respectarea a două condiții:

— conducerea justă a gazului de analizat de la locul de măsură la aparat, și

— instalarea corectă a aparatului propriu zis.

In fig. 15 este reprezentată o schemă uzuală de montaj a unui analizor automat de gaze.

In spațiul de măsurat se introduce un filtru *1*, cu vată de zgură sau materiale ceramice pentru reținerea particulelor solide.

Condensatul din gaz este colectat în vasul de condens *4*. Vasul cu apă *6* are rolul de a satura cu umiditate gazul de analizat, în vederea eliminării erorilor de măsurare provenite din cauza variației umidității acestuia.

Sistemul de conducere al gazului trebuie să fie etanș, deoarece aerul pătruns din afară falsifică rezultatele.

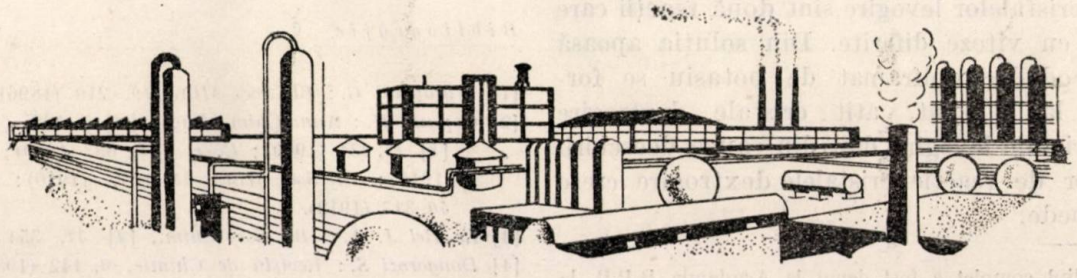
Conductele prin care circulă gazul trebuie astfel montate încît apa de condensare să nu astupe trecerea gazului.

Cînd gazele supuse analizei au temperatură și presiune ridicată, se prevăd un răcitor și un reductor de presiune. Cînd gazele au o temperatură prea scăzută, este necesară încălzirea indirectă a acestora.

Aparatul propriu zis trebuie instalat într-un loc ferit de radiații mari de căldură, variații mari de temperatură, substanțe corosive și șocuri.

Bibliografie

[1] . * . : Chemical and Process Engineering, 36, nr. 11, 400, 1955.
[2] *Fainberg M. M.*: Zavodskaia Laboratoria, nr., 6, 631, 1949.
[3] *Goldstein W. A.*: Trans, SIT, 45, nr. 3, 126, 1953.
[4] . * . : Avtomatizația Himiceskoi Promîșlennosti, Izdatelistvo Akademii Nauk SSSR, Moscova, 1955.



CRISTALIZAREA ASIMETRICĂ

—Text prescurtat—

S. DONGOROZI

În 1896, G. Wyrouboff [1] arată că silicododecawolframatul de potasiu, $K_4[Si(W_3O_{10})_4]$. 18 H_2O, se depune din soluția sa apoasă, cu totul anormal, numai în cristale dextrogire. Într-o serie de lucrări pe care le publică între 1906 și 1912, H. Copaux [2] arată că tot astfel se întîmplă cu silicododecamolibdatul de potasiu, K_4 [Si $(Mo_3O_{10})_4]$. 18 H_2O, cu borododecawolframatul de potasiu, $K_5[B(W_3O_{10})_4]$. 18 H_2O, și cu metawolframatul de potasiu, K_6 $[H_2(W_3O_{10})_4]$.18 H_2O.

În afară de încercarea lui Le Bel [3] din 1925, nereușită, de a da o explicație acestui fenomen, nici o altă încercare pînă în 1951, cînd i-am dat, în concordanță cu toate faptele experimentale, explicația care, foarte pe scurt, este următoarea*) :

Ionii din soluția apoasă a unui heteropoliacid sînt diferiți de ionii care alcătuiesc rețeaua cristalină a aceluiași heteropoliacid**). Din această cauză, formarea cristalelor de silicododecawolframat de potasiu din soluția sa apoasă este, de fapt, o sinteză, care se poate formula astfel :

$$[H_2[SiO_4]\cdot n_1H_2O]^{2-} + 2[H_3[O(W_3O_{10})_2]\cdot n_2H_2O]^{3-} +$$

$$+4[K\cdot n_3H_2O]^{+} + 4[H\cdot H_2O]^{+} \rightleftarrows K_4[Si(W_3O_{10})_4]\cdot 18H_2O +$$

$$+ (n_1 + 2n_2 + 4n_3 - 8)\ H_2O$$

Apa exercită o influență directoare asupra cristalizării silicododecawolframatului de potasiu. Formarea cristalelor dextrogire și formarea cristalelor levogire sînt două reacții care decurg cu viteze diferite. Din soluția apoasă de silicododecawolframat de potasiu se formează, la început, atît cristale dextrogire cît și cristale levogire, dar, din cauza deosebirii vitezelor de reacție, cristalele dextrogire cresc mai repede.

În general, pentru toate cristalele mai mici decît 1—2 μ, solubilitatea crește cînd dimensiunile cristalelor scad. Se cunoaște relația :

$$\frac{RT}{M} \ln\frac{S_r}{S} = \frac{2\sigma}{d\,r},$$

în care :

R este constanta universală a gazelor ;

T — temperatura absolută ;

M — greutatea moleculară ;

S_r — solubilitatea cristalelor de rază r ;

S — solubilitatea cristalelor mari ;

d — densitatea cristalelor ;

r — raza cristalelor ;

σ — o constantă care crește cu duritatea cristalelor.

În contact cu soluția de silicododecawolframat de potasiu, cristalele levogire, care au rămas mai mici și deci sînt mai solubile, se dizolvă, iar cristalele dextrogire cresc. Se explică astfel de ce din soluția apoasă de silicododecawolframat de potasiu se formează, în timp, numai cristale dextrogire.

În cazul metawolframatului de potasiu, reacția de formare a cristalelor se formulează astfel [4] :

$$2[H_3[O(W_3O_{10})_2]\ m_1H_2O]^{3-} + 6[K.m_2\,H_2O]^{+} \rightleftarrows$$

$$K_6[H_2(W_3O_{10})_4]\ .\ 18\ H_2O + 2\,(m_1 + 3\,m_2 - 8)\ H_2O$$

Bibliografie

[1] *Wyrouboff G.* : *Bl. Soc. Min., 19,* 219 (1896).

[2] *Copaux H.* : *Ann. Chim. Phys.*, [*8*] *7,* 129, (1906) ; [*8*] *17,* 234 (1909) ; *C. r, 148,* 633 (1909) ; *150,* 475, (1910) ; *Bl. Soc. Min., 33,* 167, (1910) ; *Z. Kryst. 50,* 317 (1912).

[3] *Le Bel J. A.* : *Bl. Soc. Chim.*, [*4*] *37,* 354 (1925).

[4] *Dongorozi S.* : *Revista de Chimie, 3,* 142 (1955).

[5] *Bernal J. D., Fowler R. H.* : *J. Chem. Physics, 1,* 515 (1933) ; *Trans. Faraday Soc., 29,* 1049 (1933).

*) Studiul complet a fost depus la Academia R.P.R. la 20. VIII. 1951 și înregistrat sub nr. 14936.

**) Bibliografia respectivă la [4].

O NOUĂ METODĂ PENTRU DOZAREA GRAVIMETRICĂ ŞI VOLUMETRICĂ A ARGINTULUI*)

Prof. Dr. P. SPACU şi *Conf. Dr. TH. I. PIRTEA*

Metodele clasice, gravimetrice sau volumetrice, folosite pentru dozarea argintului, satisfac, în general, cerinţele curente ale unei bune dozări. Ele necesită însă mult timp de lucru, în comparaţie cu metodele noi, mai rapide, ce au fost instituite pentru dozarea gravimetrică a altor elemente.

In scopul de a se institui şi pentru dozarea argintului metode mai rapide decît cele clasice, s-a încercat, fie utilizarea de diferiţi reactivi organici, fie obţinerea unor săruri sau combinaţii complexe, cu solubilitate mică, cu greutate moleculară mare şi care, totodată, să poată fi cîntărite direct sub forma combinaţiilor respective.

Deşi mulţi reactivi organici utilizaţi, mai ales în timpul din urmă, pentru dozarea argintului conduc la rezultate bune în cazul cantităţilor mici sau foarte mici de argint, aşa cum se constată din numeroasele metode cunoscute microgravimetrice şi mai ales colorimetrice, observăm însă că majoritatea acestora nu corespund cerinţelor unor dozări curente, de cantităţi mai mari deoarece precipitatele obţinute, sau nu au o compoziţie unitară sau sînt prea voluminoase, ceea ce necesită ca acestea să fie calcinate, transformate în argint metalic şi cîntărite apoi sub această formă.

Astfel, metoda instituită de R. Berg [1] utilizează tionalidul ca reactiv precipitant. Precipitatul obţinut nu poate fi însă cîntărit sub forma combinaţiei de argint, respective, ci trebuie calcinat pînă la obţinerea de argint metalic. Aceasta face metoda inutilizabilă, atît din cauză că necesită mai mult timp de lucru decît metoda obişnuită de dozare sub formă de halogenură de argint, cît şi din cauză că dozarea devine mai puţin precisă, deoarece cîntărirea se face direct sub formă de argint metalic.

La fel, tot sub formă de argint, se dozează şi după metodele care utilizează unele substanţe organice reducătoare cum sînt : aldehida formică [2], acidul formic [3], sarea de sodiu a acidului anhidrometilencitraconic [4], diverşi hidraţi de carbon, etc.

Dintre metodele care permit dozarea argintului cu reactivi organici, prin cîntărirea directă, după o prealabilă uscare la 110°C, a combinaţiei obţinute, menţionăm metodele care utilizează 2-mercaptobenzimidazolul [5], mercaptobenztiazolul [6], bromoazimidobenzenul [7], 1-nitroso-2-naftolul [8] şi metoda microgravimetrică care utilizează rodanina [9].

Mult mai bune sînt metodele care utilizează unele combinaţii complexe ale argintului. Din această categorie menţionăm metodele care permit dozarea argintului sub forma combinaţiilor $[AgJ_2]_2$ $[Cu\ Pn_2]$ [10], $[Ag\ (CNS)_2]$ $[Co\ en_2(CNS)_2][11]$, $Ag.S_2COC_2H_5$[12], $[AgJ_2]_2$ $[Cr_4(OH)_6en_6]J_4$[13].

Aceste combinaţii complexe au o solubilitate foarte mică, o greutate moleculară mare şi pot fi cîntărite direct numai după o prealabilă spălare cu alcool, eter şi uscare în exicatorul de vid.

Calităţile deosebite ale acestor din urmă metode duc la o mare precizie de dozare şi la o apreciabilă micşorare a timpului de lucru. De altfel, acestea sînt cele mai rapide şi mai precise metode cunoscute pînă în prezent, putînd fi folosite atît pentru macrodozarea, cît şi pentru microdozarea acestui element.

In lucrarea aceasta s-a urmărit, de asemenea, instituirea unei metode care să permită o dozare rapidă şi precisă a argintului, utilizîndu-se ca reactiv precipitant, atît pentru dozarea gravimetrică, cît şi pentru dozarea volumetrică, nitrozopentacianferatul de sodiu (nitroprusiatul de sodiu) $Na_2[Fe(CN)_5(NO)].2H_2O$, care formează cu ionii de argint un precipitat greu solubil de nitroprusiat de argint.

Precipitatul format, de culoare alb-crem, nu este sensibil la acţiunea luminii, este stabil, greu solubil şi are o greutate moleculară mai mare decît a halogenurilor de argint, care se utilizează de obicei pentru dozarea argintului. Precipitarea are loc repede şi complet, chiar la temperatura camerii, iar precipitatul obţinut poate fi filtrat imediat, folosindu-se pentru spălare o soluţie de NH_4NO_3 3% şi apoi apă distilată. In urmă se spală cu alcool şi eter absolut, se usucă în exicatorul de vid şi se cîntăreşte sub forma combinaţiei $Ag_2[Fe(CN)_5(NO)]$.

Nitroprusiatul de argint fiind o combinaţie stabilă, precipitatul poate fi uscat şi în etuvă la 110°C.

Dozarea gravimetrică. *Modul de lucru.* In soluţia neutră sau acidulată cu acid azotic, adusă la un volum de 10—30 cm^3 care conţine ionii de argint, se adaugă 1—2 g de azotat de

*) Comunicată în sesiunea ştiinţifică a Universităţii C. I. Parhon, din 22—24 martie 1956.

amoniu, în stare solidă, necesar pentru a produce coagularea precipitatului şi apoi o soluţie de nitroprusiat de sodiu, aproximativ decinormală. Pentru grăbirea coagulării şi pentru ca precipitatul să filtreze şi mai uşor se poate face precipitarea şi în soluţia încălzită la 50... 60°C.

Se cunoaşte că precipitarea a fost făcută complet, după culoarea galbenă-roşcat a soluţiei de deasupra precipitatului, datorită nitroprusiatului de sodiu adăugat în exces.

Se filtrează imediat, chiar dacă soluţia a fost încălzită, printr-un creuzet de porţelan cu fundul filtrant, A_3, avînd grijă să nu se tragă prea puternic la început, pentru ca spălarea să se facă uşor. Precipitatul se trece în creuzet, prin spălare cu o soluţie NH_4NO_3 3% şi apoi cu apă distilată. Se mai spală încă de 5—6 ori, chiar în creuzet, cu cîte 3—4 cm³ de apă, pentru a îndepărta complet excesul de reactiv şi azotat de amoniu. Se spală apoi de 2—3 ori cu cîte 2 cm³ de alcool absolut şi apoi de 2—3 ori cu eter absolut. Se usucă timp de 15 minute, în exicatorul de vid şi se cîntăreşte. Factorul de transformare este 0,4998.

In tabela 1 sînt arătate o serie de dozări efectuate în acest mod.

Tabela 1

Nr. analizei.	Soluţie $AgNO_3$ cm³	Argint conţinut în soluţie. g	$Ag_2[Fe(CN)_5(NO)]$ cîntărit g	Ag găsit g	Dif. mg
1	2	0,0216	0,0432	0,0216	—
2	2	0,0216	0,0434	0,0217	+0,1
3	2	0,0216	0,0 33	0,0216	—
4	2	0,0216	0,0432	0,0216	—
5	2,50	0,0270	0,0539	0,0269	−0,1
6	2,50	0,0270	0,0541	0,0270	—
7	2,50	0,0270	0,0540	0,0270	—
8	5	0,0539	0,1078	0,0539	—
9	5	0,0539	0,1078	0,0539	—
10	5	0,0539	0,1079	0,0539	—
11	5	0,0539	0,1080	0,0540	+0,1
12	5	0,0539	0,1080	0,0540	+0,1
13	5	0,0539	0,1079	0,0539	—
14	10	0,1079	0,2156	0,1078	−0,1
15	10	0,1079	0,2159	0,1079	—
16	10	0,1079	0,2160	0,1079	—
17	10	0,1079	0,2163	0,1081	+0,2
18	10	0,1079	0,2161	0,1080	+0,1
19	10	0,1079	0,2162	0,1080	+0,1
20	15	0,1618	0,3238	0,1618	—
21	15	0,1618	0,3241	0,1620	+0,2
22	20	0,2158	0,4321	0,2160	+0,1

Din rezultatele obţinute se constată că această metodă conduce la rezultate bune. În acelaşi timp, deoarece precipitarea se face la temperatura obişnuită, filtrarea se face imediat, iar precipitatul se usucă uşor în exicatorul de vid, după o prealabilă spălare cu alcool şi eter absolut ; această metodă este uşor de executat şi necesită puţin timp de lucru, 1—1 1/2 oră.

Dozarea gravimetrică a argintului în prezenţa plumbului şi zincului. Metoda pentru dozarea argintului sub formă de nitroprusiat de argint poate fi utilizată şi pentru dozarea acestuia cînd se găseşte în prezenţa plumbului şi zincului, elemente care nu precipită cu nitroprusiatul de sodiu.

In acest caz, precipitarea argintului se face în soluţia încălzită la 50...60°C, iar precipitatul se spală cu o soluţie de azotat de amoniu 3—5% şi apoi cu apă distilată, ambele lichide de spălare fiind, de asemenea, încălzite la 50...60°C.

In filtrat se poate doza plumbul sub formă de $PbCrO_4$, iar zincul sub formă de $[ZnPy_2(SCN)_2]$, după metoda G. Spacu şi J. Dick [14].

Observăm, că în cazul cînd argintul se găseşte în prezenţa zincului, este necesar să se evite un exces prea mare de săruri de amoniu, care ar conduce la rezultate ceva mai mici, în cazul cînd zincul se dozează sub formă de $[ZnPy_2(SCN)_2]$. De aceea, în acest caz, în soluţia în care se face precipitarea se vor adăuga numai 1—2 g NH_4NO_3, iar pentru spălare se va utiliza o soluţie de NH_4NO_3 2—3% şi nu de 5%, ca în cazul cînd argintul se găseşte numai în prezenţa plumbului.

Modul de lucru. Soluţia care cuprinde ionii de argint, de plumb şi de zinc, se diluează la 30—40 cm³, se încălzeşte la 50...60°C, se adaugă 1 cm³ HNO_3 concentrat, 2—3 g NH_4NO_3 şi se precipită apoi ionii de argint cu o soluţie diluată de nitroprusiat de sodiu (aproximativ $n/10$).

Se agită puţin cu o vergea de sticlă şi se lasă să stea 5 minute, în care timp, majoritatea precipitatului se depune pe fundul paharului. Se filtrează apoi într-un creuzet filtrant de porţelan A_3. Precipitatul se spală de 2—3 ori prin decantare şi apoi se trece în creuzet cu ajutorul unei soluţii de NH_4NO_3 3% încălzită la 50...60°C. Precipitatul se mai spală încă de 4—5 ori cu cîte 5—6 cm³ soluţie de azotat de amoniu, chiar în creuzet pentru a fi siguri că au fost îndepărtaţi toţi ionii de plumb şi de zinc şi apoi de 7—8 ori, cu cîte 3—4 cm³ de apă distilată caldă, pentru a îndepărta complet azotatul de amoniu.

Se spală apoi de 3—4 ori cu cîte 2—3 cm³ de alcool absolut, 2—3 cm³ eter absolut, se trage la pompa de apă timp de 15 minute şi se cîntăreşte.

In tabela 2 sînt arătate cîteva rezultate obţinute pentru dozarea argintului, plumbului şi zincului, cînd se găsesc împreună sub formă de azotaţi într-o soluţie de analizat.

Din rezultatele de mai sus se constată că metoda poate fi utilizată pentru dozarea argintului, plumbului şi zincului cînd se găsesc împreună, într-o soluţie de analizat.

Tabela 2

Nr. analizei	Conținut în soluție			Găsit		
	Ag g	Pb g	Zn g	Ag g	Pb g	Zn g
1	0,1079	0,1246	—	0,1080	0,1246	—
2	0,1079	0,1246	—	0,1079	0,1244	—
3	0,0539	0,1246	—	0,0539	0,1244	—
4	0,0539	0,1246	0,0298	0,0540	0,1243	0,0298
5	0,1079	0,1246	0,0149	0,1081	0,1245	0,0149
6	0,1079	0,0623	0,0149	0,1080	0,0622	0,0149
7	0,1618	0,0623	0,0298	0,1618	0,0621	0,0297
8	0,1618	0,0623	0,0149	0,1620	—	0,0148

Dozarea volumetrică. Pentru dozarea volumetrică se poate utiliza o soluție neutră de azotat de argint și o soluție de nitroprusiat de sodiu p.a. *n*/10, cu titrul exact cunoscut. Soluția de nitroprusiat de sodiu *n*/10 conține 14,8966 g.

Deoarece precipitatul format prin titrarea ionilor de argint cu nitroprusiat de sodiu are o structură coloidală, este necesar să se efectueze titrarea inversă, adică se titrează un volum exact măsurat din soluția de nitroprusiat de sodiu *n*/10, cu soluția de azotat de argint de analizat. Lucrînd astfel, titrarea se face în condiții bune, deoarece imediat după punctul de echivalență, se produce coagularea precipitatului de nitroprusiat de argint care se poate observa ușor chiar cu ochiul liber sau cu ajutorul eosinei, utilizată ca indicator de adsorbție.

Modul de lucru. Se ia într-o capsulă un volum exact măsurat de soluție de nitroprusiat de sodiu *n*/10. Se adaugă 15—20 cm³ apă și 2 picături dintr-o soluție apoasă de eosină 0,5%, ca indicator. Se titrează apoi cu soluția de analizat, neutră, care conține ionii de argint, adăugată picătură cu picătură și agitînd bine, cu o baghetă de sticlă, după adăugarea fiecărei picături. Punctul de echivalență, se cunoaște datorită coagulării precipitatului și colorării lui în roșu, prin adsorbția eosinei, atunci cînd se adaugă o picătură în exces din soluția care conține ionii de argint.

Observînd cu mai multă atenție, sfîrșitul titrării poate fi cunoscut și fără indicator, deoarece imediat după punctul de echivalență precipitatul coagulează în mod vizibil.

In tabela 3 se arată rezultatele obținute folosind o soluție de $AgNO_3$ *n*/10 și o soluție de $Na_2[Fe(CN)_5(NO)] \cdot 2H_2O$ *n*/10.

Din rezultatele obținute se constată că această metodă prezintă o precizie comparabilă cu a metodelor clasice de dozare volumetrică a argintului. Se observă însă că rezultatele sînt întotdeauna ceva mai mari din cauză că este necesar un exces de ioni de argint pentru a se putea observa bine punctul de echivalență.

Tabela 3

Nr. analizei	Soluție de $Na_2[Fe(CN)_5(NO)].2H_2O$	Soluție de $AgNO_3$ adăugat	Ag calculat g	Ag găsit g	Dif. mg
1	2	2,02	0,0216	0,0218	+0,2
2	2	2,01	—	0,0217	+0,1
3	2	2,03	—	0,0219	+0,3
4	2	2,00	—	0,0216	--
5	4	4,02	0,0432	0,0434	+0,2
6	5	5,01	0,0539	0,0540	+0,1
7	5	5,00	—	0,0539	--
8	5	5,03	—	0,0542	+0,3
9	5	5,03	—	0,0542	+0,3
10	10	10,03	0,1079	0,1082	+0,3
11	10	10,00	0,1079	0,1079	--
12	10	10,02	0,1079	0,1081	+0,2
13	10	10,04	0,1079	0,1083	+0,4
14	15	15,02	0,1618	0,1620	+0,2
15	15	15,01	0,1618	0,1619	+0,1
16	20	20,04	0,2158	0,2162	+0,4
17	20	20,00	0,2158	0,2158	--
18	20	20,03	0,2158	0,2161	+0,3

Concluzii

1. Noua metodă pe care o propunem poate fi utilizată pentru dozarea gravimetrică rapidă a argintului prin precipitarea ionilor de argint cu ajutorul nitroprusiatului de sodiu sub forma combinației $Ag_2[Fe(CN)_5(NO)]$. Precipitatul poate fi cîntărit direct sub această formă, după o prealabilă spălare cu apă, cu alcool și eter absolut și uscare în exicatorul de vid.

2. Metoda poate fi utilizată pentru dozarea gravimetrică a argintului cînd se găsește și în prezența plumbului și zincului.

3. Nitroprusiatul de sodiu poate fi utilizat și pentru dozarea volumetrică a argintului, folosind eosina ca indicator de adsorbție.

Bibliografie

[1] *Berg R.*: Z. anal. Chem, 1938, tom. 115, p. 204
[2] *Taran E. R.*: C.A. 1936, t.30 , p. 7487
[3] *Quartarolli A.*: Staz. sper. agrar. ital. 1911, t.44, p.210; C.A. 1912, t.6, p. 1417
[4] *Vanino L.* și *Guyot O.*: Arch. Pharm, 1926, t. 264, p. 98; C.A. 1926, t.20, p.1966
[5] *Kuraš M.*: Chem. Obzor, 1938, t.13, p. 95; C.A. 1939, t.33, p.941
[6] *Ubaldini Ivo, Nebbia L.*: Ann. chim (Rome) 1951, t.41, p.181; C.A. 1951, p.8399
[7] *Tarasevich N. I.*: Vestnic Moskov. Univ. 1948, t.3, 10161; C.A. 1950, p. 5759
[8] *Wenger P. E., Monnier D., Besso Z.*: Annal. Chim. Acta. 1949, t. 3, p. 660; C. A. 1950, p. 6338
[9] *Feigl F.* și *Pollak J.*: Mikrochemie, 1926, t.4, p.185; C.A. 1927, t.21, p. 2633
[10] *Spacu G.* și *Spacu P.*: Z. anal. Chem. 1932, t.90, p. 182
[11] *Spacu P.*: Z. anal. Chem. 1935, t. 103, p. 370
[12] *Spacu P.* și *Hlevca M.*: Comunicările Acad. R.P.R. 1953, t. III. nr. 5—6.
[13] *Spacu G.* și *Antonescu El.*: Revista Universității „C. I. Parhon" 1956
[14] *Spacu G.* și *Dick J.*: Z. anal. Chem. 1928, t. 73, p. 356.

ULEIURI DE COLOFONIU OBȚINUTE PRIN VALORIFICAREA REZIDUURILOR DE LA EXTRACȚIA COLOFONIULUI

Ing. P. ȘTEFĂNESCU

Rășina de conifere este materia primă din care se obține colofoniul și terebentina. Reziduurile de la această fabricație se pot valorifica, realizîndu-se colofoniul, fie sub formă de colofoniu oxidat, fie uleiurile de colofoniu.

Obținerea uleiurilor de colofoniu se realizează în statele cu o puternică industrie chimică — de exemplu U.R.S.S., plecînd mai ales de la colofoniu. Cantitățile mari de reziduuri ce rezultă de la prelucrarea rășinei de conifere, neavînd o întrebuințare economică, pot fi utilizate la fabricarea unor uleiuri de colofoniu. Ne-am propus să studiem această problemă de valorificare a reziduurilor de colofoniu, obținute la prelucrarea rășinei de conifere. Încercările noastre au fost efectuate în laborator, apoi într-o stație pilot și constituie un studiu preliminar.

Pentru aceasta am folosit procesul de descompunere termică, similar procesului de carbonizație a lemnului în spații închise.

Mecanismul chimic al procesului de descompunere termică este foarte complex, fiindcă și compoziția chimică a materialului este complexă. Alături de terpene, reziduul de la fabricarea colofoniului, mai conține hidrocarburi, acizi rezinici, colofenici, silvestrici, combinații oxigenate cu funcțiuni alcoolice, etc.

Produsul inițial mai conține ca impurități și cantități variabile de așchii lemnoase.

Reacțiile termice care se produc pot fi grupate în două categorii: reacții primare și secundare.

Ca reacții primare vom avea: decarboxilarea acizilor, deshidratarea alcoolurilor, dehidrogenarea ciclurilor polimetilenice, descompunerea termică a hidrocarburilor, dezalchilarea lanțurilor alchilice grefate pe cicluri, etc. În plus, reacțiile de descompunere termică cunoscute ale complexului ligno-celulozic din materialul lemnos. O parte din produsele rezultate în stadiul primar al descompunerii și în special resturile hidrocarbonate sub formă de radicali liberi, sau produsele nesaturate care apar, vor suferi reacții secundare și în special reacții de polimerizare și condensare.

Rezultă în final, în produsul de condensare, un amestec de combinații organice sub formă de produse solubile în apă și un ulei insolubil.

Ca produse secundare ale procesului mai rezultă gaze și un cărbune de retortă.

Partea experimentală și procesul tehnologic de distilare destructivă

În experiențele făcute s-a utilizat o retortă de oțel cu o capacitate de 0,015 m³ și un răcitor cu o țeavă de cupru. S-au executat o serie de distilări cu sau fără adaosuri de catalizatori.

Procesul de destilare destructivă decurge după următoarele etape:

a) *Etapa I.* Prin creșterea temperaturii pînă la 150°C distilă apa conținută în reziduuri fără a începe procesul chimic de descompunere.

b) *Etapa II.* În jurul și peste temperatura de 150°C începe descompunerea chimică propriu zisă, atît a colofoniului, cît și a lemnului. În această etapă se formează cantități mari de gaze necondensabile și vapori condensabili.

c) *Etapa III.* Peste 270°C descompunerea devine exotermă și distilatul este mai bogat în ulei.

Pînă la temperatura de 270°C distilă apele acide împreună cu un lichid insolubil roșiatic, cu un miros foarte puternic, denumit pinolina. Apele acide se separă ușor de pinolină prin decantare. Prin încălzire peste 270°C distilă uleiurile de colofoniu. În primul rînd un ulei cu o culoare galbenă deschisă și apoi un ulei mediu cu o culoare galbenă verzuie cu nuanță albăstruie. Această fracțiune de ulei se numește „ulei albastru". Către sfîrșitul distilării apare un ulei greu cu nuanța verzuie care se numește „ulei verde". Acesta are un miros foarte puternic și pătrunzător. Distilarea se termină la temperatura de 345...400°C.

În tot timpul distilării se formează gaze. La sfîrșitul distilării, în retortă, rămîne un reziduu tare de cărbune (cocs).

Procentele medii de produse distilate sînt:

Ape acide	22%
Ulei brut de colofoniu	21%
Gaze necondensabile	27%
Cocs	30%

I. Apele acide care se formează atît prin descompunerea reziduului de colofoniu, cît și prin carbonizarea lemnului, conțin ca produse principale acizi organici și în special acid acetic, valerianic, heptoic, pelargonic, oenantic, etc. Aciditatea acestei ape exprimată în acid acetic este cuprinsă între 15—25%. În afară de acizi, această apă mai conține alcool metilic și acetonă.

II. *Gaze necondensabile.* Volumul gazelor degajate este proporțional cu ridicarea temperaturii. Gazele conțin CO 50%, CO_2 40%, hidrocarburi din seriile C_nH_{2n} și C_nH_{2n+2} aproximativ 10%. La un volum de hidrocarburi se degajă aproximativ 4 vol. de oxid de carbon și 5 vol. de bioxid de carbon.

III. *Uleiul de pinolină.* este un amestec de hidrocarburi care fierb între 70...200°C, cu greutate specifică 0,850—0,860. Pinolina se purifică prin rafinare cu acizi și alcalii și dă prin distilare următoarele fracțiuni:

Tabela 1

Fracțiunea	Temperatura °C	%
I	70...150	22
II	150...175	53
III	175...200	20
IV	200...	5

După compoziția chimică, pinolina este un amestec de hidrocarburi în care intră în special:

— cumen (C_9H_{12}) avînd punctul de fierbere 151°C
— cimen ($C_{10}H_{14}$) avînd punctul de fierbere 175...178°C
— metilciclohexan (C_7H_{14}) „ „ 103...105°C
— dimetilciclohexan (C_8H_{16}) „ „ 129...132°C
— terpene cu o structură nedeterminată, cu compoziția aproximativ $C_{10}H_{16}$ precum și toluen, xilen, acizi (0,3 — 1%) aldehide fenoli 2—10%.

Pinolina purificată se întrebuințează ca solvent, înlocuitor al terebentinei. Prin uscare, pinolina pierde repede la început părțile componente mai volatile; cozile viscoase nu se volatilizează și se usucă cu mare greutate, din care cauză pinolina este considerată ca un solvent inferior terebentinei. După rafinare se poate utiliza în scopuri industriale: combustibili, lacuri, vopsele, etc.

IV. *Uleiul de colofoniu brut* este un lichid viscos, avînd greutatea specifică 1,1—1,15 la 20°C. Este de culoare închisă și în aer se rezinifică. Rezinificarea se face cu atît mai repede cu cît uleiul este mai impur. Uleiul rășinos conține pînă la 20%

colofoniu nedescompus; cantitatea acestuia creşte în mod pronunţat la distilare în vid, sau cu abur supraîncălzit. Fracţiunile de coadă conţin şi naftalină, fenantren, retenă, antracen, etc. Prin distilarea uleiului brut s-au obţinut următoarele fracţiuni:

Tabela 2.

Fracţiunea	Temperatura °C	%	*d*
I	120...150	8	0,850
II	160...230	25	0,997
III	230...300	15	1,050
IV	bitum cu apă	46	—

Bitumul poate avea diverse întrebuinţări (izolant în electrotehnică, împregnant, lacuri negre). Are punctul de picurare 77°C Ubellhode, este casant şi lucios.

Fracţiunea uşoară pînă la 200°C se caracterizează printr-o putere calorifică ridicată (aproximativ 10 000 calorii) şi o cifră octanică mare (130), şi poate fi utilizată după rafinare drept combustibil octanic sub formă de amestec cu benzină de distilaţie primară. Utilizarea uleiului brut de colofoniu este îngreuiată de mirosul respingător, datorit fenolilor şi homologilor acestora. Dezodorizarea acestor uleiuri se poate face prin încălzire pe suprafeţe mari, prin suflare cu aer cald, prin tratare cu acid sulfuric 5—10 % la 100°C cu 5 % cărbune animal. Uleiul astfel purificat are culori variabile (de la galben orange la verde albastru), densitatea 0,945—1,01 la 15°C, este sicativ şi are o temperatură de congelare scăzută.

Caracteristicile probelor de ulei de colofoniu rafinat, sînt indicate în următoarea tabelă:

— umiditate . . . . . 0,2—0,3 %
— indice de aciditate 184
— indice de saponificare 187
— indice de iod 135

Utilaj

Instalaţiile tip pentru distilarea destructivă sînt constituite din următoarele elemente principale:

a) camerele sau retortele de distilaţie;
b) conducta de trecere a vaporilor;
c) răcitorul şi vasul florentin pentru colectarea uleiurilor;
d) spălători pentru gazele reziduale, cu reţinerea produselor volatile antrenate.

Dintre intalaţiile cunoscute, instalaţiile tip Wetluga şi Marginea convin cel mai bine realizărilor raţionale a procesului tehnologic.

Instalaţia Wetluga care se utilizează în U.R.S.S. este construită dintr-o sobă de cărămidă refractară, cu o capacitate de circa 10 m³ cu cupole în formă de arc. Refrigerentul este legat la partea superioară, iar vaporii circulă de jos în sus. Incălzirea se face prin canale de fum circulare. Consumul de combustibil (lemn deşeuri) este de 1—1,2 m³ pe tonă.

Instalaţia tip Marginea care se utilizează la noi în ţară pentru carbonizarea lemnului se poate folosi cu succes şi la distilarea destructivă a reziduului de colofoniu.

Utilizările uleiurilor de colofoniu

Pe lîngă utilizările indicate, uleiurile de colofoniu se mai pot folosi în diferite domenii ale industriei, la dizolvarea şi emulsionarea în apă a uleiurilor grase şi minerale, a terpenelor, fenolilor, la prepararea mordanţilor pentru industria textilă, la prepararea unor unsori, sub formă de emulsii apoase pentru îndepărtarea grăsimilor.

Uleiul brut se poate folosi ca dezinfectant, datorită procentului ridicat în fenoli. In amestec cu soda caustică se poate folosi pentru îndepărtarea vopselei tipografice de pe maculatura de hîrtie. Se utilizează, de asemenea, pentru prepararea de substanţe pentru conservarea lemnului, pentru prepararea hîrtiilor contra mucegaiurilor, pentru obţinerea chiturilor cu răşini sintetice.

Uleiurile de colofoniu se utilizează în cantităţi însemnate şi pentru fabricarea cernelurilor tipografice.

In industria de lacuri şi a vopselelor, uleiurile de colofoniu servesc ca solvenţi sau ca agent de înmuiere.

Prin clorurare fotochimică se obţin produse cu marcante proprietăţi insectici de, similar D.D.T.-ului.

S-a amintit în cadrul acestui articol despre posibilităţile de utilizare şi în ţara noastră a uleiurilor de colofoniu la flotarea minereurilor. Vom reda în linii generale cîteva date în legătură cu proprietatea lor în acest domeniu. Metoda tensiunlor superficiale şi a numărului de picături (încercare de flotaţie) se poate folosi foarte bine pentru determinarea calităţii uleiului cît şi pentru determinarea preliminară a posibilităţii de folosire a produsului pentru tehnica flotaţiei.

Calitatea standard a spumanţilor proveniţi din uleiul de pinolină se poate atinge prin:

a) distilări repetate
b) prin hidratare.

Studiindu-se caracteristicile uleiurilor care se pretează cel mai bine la flotaţie, dînd o spumă abundentă, afînată, uşor de desfăcut şi compusă din bule egale, la care minereul aderă bine, se constată că ele au următoarele proprietăţi:

Tabela 3

Densitate	Număr de picături	Activitate optică
0,931	1,75	+ 9,0
0,888	4	+ 5,35
0,850	5	+ 2,33

Studiind variaţia constantelor în cursul distilării fracţiunilor de cap ale uleiului de pinolină, reiese clar creşterea indicelui de spumare odată cu conţinutul de alcooli şi cu densitatea, precum şi raportul dintre aceste valori pe de o parte, refracţia şi polarizarea pe de altă parte.

In concluzie se poate afirma că fracţiunile uşoare ale uleiului de colofoniu pot fi utilizate şi în tehnică la flotaţia minereurilor.

* * *

In cele ce urmează vom indica o serie de utilizări ale produselor obţinute.

I. *Uleiuri de colofoniu sicative.* Ca domeniu de utilizare cel mai indicat al uleiurilor de colofoniu este industria de lacuri şi vopsele. Pentru sicativizarea uleiului am folosit minium, odix de cobalt, abietat de cobalt şi amestecuri. S-a ales fracţiunea 310 ... 340°C de ulei de colofoniu.

Modul de lcru:

Se încălzesc timp de 50 minute, sub refrigerent cu reflux cîte:

100 g ulei cu 1 g minium
100 g „ „ 0,2 g oxid de cobalt
100 g „ „ 0,1 g „ „ „ şi 0,5 g minium
100 g „ „ 2,0 g abietat de cobalt.

Lichidele obţinute sînt de culoare închisă, brun negru. S-au făcut încercări comparative cu uleiul de in sicativat.

Tabela 1

Caracteristici generale	Ulei de in sicativ	Ulei de colofoniu din reziduuri sicativi			
		plumb	cobalt	plumb-cobalt	abietat de Co
Timp de uscare	24 h	18 h	19h	20 h	19 h
Densitatea 20°C	0,950	0,985	0,996	0,998	0,997
Indice de aciditate	9	13	9	11	7
Indice de saponificare	188	35	17	12	22
Indice de iod	170	117	106	120	105
Cenuşe	0,85	0,50	0,40	0,48	0,55

II. *Smoala de la distilarea uleiurilor.* Smoala este un reziduu rămas de la distilarea uleiului brut. Ea este un amestec de hidrocarburi nesaturate aromatice şi hidrocarburi hidroaromatice, răşini, acizi graşi, fenoli şi asfalturi. Compoziţia aproximativă şi proprietăţi ale smoalei sînt redate în tabelele 2 şi 3.

Tabela 2

Răşini neutre %	Subst. nesaponificabile %	Fenoli %	Oxiacizi %	Acizi răşinoşi %	Acizi graşi %	Substanţe minerale %
2	15,5	10	28,5	41	2,0	1,0

Tabela 3

1. Culoare	neagră
2. Greutate specifică la 25°	1,15
3. Acizi răşinoşi %	40—45
4. Solubilitate în benzină %	30—80
5. Substanţe saponificabile %	40—70
6. Penetraţia la 25°	0—60
7. Punctul de înmuiere °C	50 ... 107

III. *Cărbuni activi.* Cărbunele de retortă rezultat de la distilarea reziduurilor are proprietăţi adsorbante însemnate. Pentru a se obţine un cărbune activ bun, după terminarea distilării se ridică temperatura la 500 ... 600°C timp de 1—2 ore.

Proprietăţile acestui cărbune neprelucrat sînt redate în tabela 4.

Tabela 4

Materie primă	Condiţiile distilării		Randament %	Activitate
	durată h	temperat. °C		
1. Reziduuri de la extragerea colofoniului	8	400 ..500	30	bună
2. Colofoniu	8	450	6—10	satisfăcătoare

Determinîndu-se activitatea lui după căldura de îmbibare cu benzen, temperatura s-a ridicat timp de 2 minute cu 4°, ceea ce indică un cărbune cu activitate bună. Cărbunele cel mai bun îl dau reziduurile vechi de 2—3 ani.

Pentru activare, dintre toate metodele, în cazul nostru, s-a dovedit practic a fi cea mai indicată, îmbibarea cu apă a cărbunelui, urmată de calcinare la temperatura de 600 ... 700° timp de 4—5 ore. Temperatura nu trebuie depăşită pentru a nu se produce arderi nedorite, care ar diminua proprietăţile cărbunelui. Operaţia se repetă de 2—3 ori pentru a obţine rezultate mai bune.

Viteza procesului de activare este reglată de apa absorbită, înlăturîndu-se astfel supraîncălzirile locale. Pentru obţinerea unui cărbune cu o greutate specifică mare, se poate granula, urmîndu-se procedeele cunoscute.

Tabela 5

Cărbunele	Metoda activării	Durata, h	Temp. °C	Randament %	Activitate	
					temp. de umezire	durata în minute
Deşeuri de la extracţia colofoniului	Distilare, calcinare, îmbibare cu vapori de apă, calcinare	5	600 .. 700	70	4	2

Concluzii. Actualmente în întreprinderile de prelucrarea răşinei din ţara noastră sînt aruncate zilnic, nefiindutilizate, aproximativ 2,5—3,5 tone reziduuri. Acest lucru, înseamnă dacă s-ar prelucra aceste reziduuri, s-ar realiza circa 500—600 kg ulei brut zilnic, fără să mai vorbim de celelalte produse (ape acide, mangal, bitum etc.).

Dacă mai ţinem cont şi de stocul existent de reziduuri ce trece de 2000 t, am constata că rezolvarea acestei probleme aduce un aport serios din punct de vedere al aprovizionării cu materii prime a industriei de lacuri şi vopsele. Datele pe care le-am prezentat în acest articol constituie pentru moment primele rezultate obţinute în acest domeniu rezervîndu-ne dreptul să revenim ulterior.

PROGRESELE INDUSTRIALIZĂRII ÎN ŢĂRILE DE DEMOCRAŢIE POPULARĂ

Pînă la începutul celui de al doilea război mondial, prepondenrenţa sectorului agricol în ţările din răsăritul Europei — cu excepţia Cehoslovaciei — era bine cunoscută. Chiar în Polonia, valoarea producţiei agricole depăşea pe a cea industrială. Participaţia sectorului agricol devenea apoi tot mai pronunţată în Ungaria 56%, Romînia 65%, Bulgaria 73% şi Albania 82%.

După terminarea războiului, aceste ţări sub îndrumarea Uniunii Sovietice, au păşit pe drumul socialismului şi s-a pus pe primul plan problema industrializării lor. Naţionalizarea industriei şi planificarea economiei naţionale a acestor ţări a putut să imprime procesului de industrializare un ritm puternic şi rapid.

Intr-adevăr, abia într-un deceniu, progresele industriale din ţările de democraţie populară au fost atît de vădite, încît s-a produs o schimbare profundă a structurii lor economice. Socotind valoarea totală a producţiei economice 100%, dăm în tabela de mai jos — cum s-a modificat participaţia producţiei agricole şi a celei industriale.

Trebuie subliniată inversarea ce s-a produs în structura economică: participaţia sectorului industrial este acum mai mare decît era înainte participaţia sectorului agricol.

In numai 10 ani, procesul de industrializare din ţările noastre a realizat succese pe care ţări capitaliste cu bogăţii economice importante — cum ar fi Canada — le-a realizat în cîteva decenii.

Cifrele date în tabela de mai jos au fost publicate şi în revistele de specialitate din occident (Chemiker Zeitung din 2. XI. 1955).

	1938		1954	
	Agricultură	Industrie	Agricultură	Industrie
R.P. Romînă	65	35	37	63
R.P. Albania	82	18	39	61
R.P. Bulgaria	73	27	44	56
R.P. Polonă	52	48	21	79
R.P. Ungaria	56	44	20	80
R. Cehoslovacia	35	65	19	81
Blocul democrat popular	60,5	39,5	30	70

Chim. S. A. Baneiu

CONTRIBUŢII LA VALORIFICAREA SAPONINELOR DIN CASTANELE SĂLBATICE, CA MATERIAL SPUMOGEN PENTRU EXTINCTOARE CU SPUMĂ (II)

Chim. GH. WEISZ
de la Universitatea „V. Babeş"

În descrierea referitoare la prepararea cartuşelor pentru umplutura extinctoarelor cu spumă, publicată în Revista de Chimie nr. 4/1955, obţinerea saponinelor din castane sălbatice s-a făcut cu ajutorul alcoolului metilic, care deşi se recuperează în cea mai mare parte, totuşi din cauza pierderilor inevitabile, scumpea materialul obţinut. Pe de altă parte, aparatura şi manopera pentru obţinerea şi prelucrarea extrasului alcoolic de saponine, la saponine sub formă solidă, necesită investiţii.

Sulfatul de aluminiu anhidru tehnic, preconizat pentru cartuşul II, este, de asemenea, o substanţă întrebuinţată în multe ramuri industriale unde este mai greu de înlocuit, decît în extinctoare cu spumă.

Avînd în vedere aceste considerente am făcut mai multe experienţe, cu scopul de a înlătura cele amintite mai sus, reuşind să elaborez o reţetă ieftină şi uşor aplicabilă pentru confecţionarea umpluturilor extinctoarelor cu spumă, pe bază de saponine din castane sălbatice.

Partea experimentală

Se ia 1 kg de castane sălbatice uscate, şi se macină în aşa fel încît granulele să aibă o mărime de 2 — 3 mm. Castanele măcinate se introduc într-un vas de lemn în care se află 5 l apă conţinînd 250 g bicarbonat de sodiu. Se agită totul timp de o oră. Apoi se filtrează soluţia obţinută, de culoare galben verzuie. Se dizolvă încă 600 g bicarbonat în 3 l apă şi se adaugă la filtratul saponinei. Se măsoară volumul soluţiei apoase de saponine şi bicarbonat de sodiu şi se completează în aşa fel, încît volumul soluţiei să fie de 8 l. Cu acest lichid se umple corpul extinctorului. Vasul de sticlă din interiorul extinctorului se umple cu o soluţie de acid sulfuric diluat, făcut din 1 100 cm^3 apă în care se toarnă încetul cu încetul 300 cm^3 de acid sulfuric concentrat ($d = 1{,}84$) tehnic.

Extinctorul intră în funcţiune prin simplă răsturnare, iar bioxidul de carbon format asigură funcţionarea aparatului.

$$2HNaCO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O$$

Realizarea umpluturilor extinctoarelor cu spumă pe bază de saponine din castanele sălbatice ar putea aduce economii însemnate ţării, putînd folosi materialele spumogene de sinteză în diferite alte ramuri industriale.

METODA DE REDUCERE CLEMMENSEN

GH. APOSTOLACHE

Metoda Clemmensen constă în tratarea combinaţiilor carbonilice cu zinc amalgamat, în mediu de acid clorhidric. În această metodă avem de aface cu un proces electrochimic de reducere, cu o electroreducere catodică: zincul amalgamat funcţionează ca o pilă scurtcircuitată, în care zincul este anodul, iar mercurul, catodul.

Din ecuaţia generală a reacţiei:

$$R - \underset{\displaystyle R'}{\overset{\displaystyle |}{C}} = O + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightarrow R - \underset{\displaystyle R'}{\overset{\displaystyle |}{CH_2}} + H_2O$$

se vede că pentru realizarea reducerii unei grupări carbonil, sînt necesari 4 protoni şi 4 electroni; primii vor fi furnizaţi de mediul acid de reacţie, iar electronii vor rezulta din trecerea în soluţie a zincului metalic

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$$

Din punct de vedere cinetic, la suprafaţa amalgamului sînt posibile reacţiile [3]:

$$H^+ + e^- \rightarrow H,\ \vec{v_1}$$

$$H \rightarrow H^+ + e^-,\ \overleftarrow{v_1}$$

$$Me \rightarrow Me^+ + e^-,\ \overleftarrow{v_2}$$

$$Me^+ + e^- \rightarrow Me,\ \vec{v_2}$$

Din aceste patru reacţii, se poate neglija reacţia de ionizare a hidrogenului, ca şi reacţia de formare a atomilor de metal, deoarece au loc cu viteze foarte mici $\overleftarrow{v_2} > \vec{v_2}$; acest lucru face ca procesul să decurgă în sensul descompunerii amalgamului, condiţie necesară pentru realizarea reducerii.

Un rol deosebit de important în procesul de reducere, îl are supratensiunea ridicată a hidrogenului pe catodul de mercur. Dacă reacţia de formare a hidrogenului atomar este:

$$H^+ + e^- \rightarrow H,\ v_1 \qquad (a)$$

şi formarea moleculelor de hidrogen are loc cu viteza v_2:

$$H + H \rightarrow H_2,\ v_2 \qquad (b)$$

se constată că pentru ca reacţia:

$$2H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2,\ v \qquad (c)$$

să aibă loc, este necesar ca $v_1 = v_2$. Reacţia (b) este catalizată de metale cu supratensiune mică de hidrogen (Pt, Pd) şi este împiedicată de cele cu supratensiune ridicată (Hg, Pb, Zn) [4]. Supratensiunea este influenţată de temperatură în sensul că creşterea ei determină o micşorare a supratensiunii şi deci favorizează formarea moleculelor de hidrogen, care se degajă. În raport cu mediul de reacţie, supratensiunea de hidrogen este mai slabă în mediu alcalin şi alcoolic şi este maximă în mediu acid, [4].

În cazul reducerii combinaţiilor carbonilice, acestea joacă rolul de depolarizant al catodei de mercur, prin captarea atomilor de hidrogen. Din punct de vedere cinetic, mărirea concentraţiei în substanţă depolarizantă determină creşterea vitezei de reacţie; însă la o concentraţie prea mare de depolarizant, va fi împiedicată difuzia lui din soluţie spre catod şi a moleculelor adsorbite, în mediu, ceea ce va duce la reduceri înaintate, cu ruperea moleculei. De aici rezultă importanţa concentraţiei depolarizantului, adică a substanţei

carbonilice, ceea ce a dus la cercetări asupra solventului necesar reacţiei de reducere.

Capacitatea de depolarizant a grupării carbonil este în strînsă legătură cu polaritatea substanţelor organice [5]. Moleculele care sînt capabile de o deformare a structurii electronice, de o redistribuire a densităţii electronice, vor fi mult mai uşor de redus ; de asemenea, se înlesneşte reducerea dacă se introduc în moleculă grupări polare, electronegative [6]. În general, substanţele care au un dipolmoment mare sînt cetonele, aldehidele (saturate sau nesaturate) şi nitroderivaţii ; aceste combinaţii au un dipol mai mare ca al apei ;

apă : $\mu = 1{,}84 \cdot 10^{-18}$ u.e.s.

cetone alifatice : $2{,}7 - 2{,}8 \cdot 10^{-18}$ u.e.s.

aldehide alifatice : $2{,}3 - 2{,}7 \cdot 10^{-18}$ u.e.s.

Tabela 1

Valoarea dipolmomentului la cetone şi aldehide

Aldehide	$\mu.10^{-18}$ u. e. s.	cetone	$\mu.10^{-18}$ u. e. s.
Formaldehida	2,27	acetona	2,95
Acetaldehida	2,73	acetilacetonă	2,90
Aldehida propion.	2,73	acetofenonă	2,94
Ald. *n*-butirică	2,72	benzofenonă	2,99
Furfurol	3,57	benzoină	3,50
Ald. crotonică	3,67	diacetil	1,15
Benzaldehida	3,16	benzil	3,71
Ald. cinamică	3,63		

În concluzie, aceşti factori : supratensiunea de hidrogen, momentul de dipol şi acţiunea depolarizantă a combinaţiilor carbonilice, temperatura care favorizează procesul de difuzie, contribuie la realizarea practică, în condiţii optime, a reducerii grupării carbonil cu zinc amalgamat şi acid clorhidric.

Mecanismul reducerii Clemmensen

Primele indicaţii asupra mecanismului reacţiei de reducere au fost date chiar de Clemmensen [2] ; la reducerea acetofenonei, el obţine ca produs secundar, stiren, de unde trage concluzia că procesul decurge în două stadii :

a) $C_6H_5 - CO - CH_3 + H_2 \rightarrow C_6H_5 - CH = CH_2 + H_2O$

b) $C_6H_5 - CH = CH_2 - H_2 \rightarrow C_6H_5 - CH_2 - CH_3$

Combinaţia nesaturată se poate obţine dacă nu se mai adaugă mediului de reacţie acid clorhidric, în timpul reducerii. Acest mecanism este insuficient, deoarece nu explică de ce nu se reduc şi dublele legături izolate, neactivate de grupări polare. În cazul de mai sus, dubla legătură este activată de radicalul fenil şi deci se poate hidrogena în condiţiile reacţiei.

Un studiu sistematic asupra mecanismului reacţiei de reducere Clemmensen, a fost realizat de Steinkopf [7], urmărind produşii secundari ai reacţiei, deci fazele procesului de reducere. Studiul său cuprinde reducerea seriei de cetone şi aldehide, redată în tabela 2, în soluţie apoasă sau alcoolică :

Bazat pe aceste rezultate, Steinkopf consideră că mecanismul reducerii are loc în două faze, prin formare de radicali bivalenţi, iar produşii nesaturaţi sau pinaconele sînt considerate ca produşi secundari şi nu intermediari.

În prima fază a reacţiei, un hidrogen se adiţionează la oxigenul grupării carbonil, fapt confirmat de lucrări experimentale anterioare [8, 9] ; în faza doua a reacţiei are loc formarea radicalilor monovalenţi, prin desfacerea dublei legături

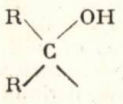
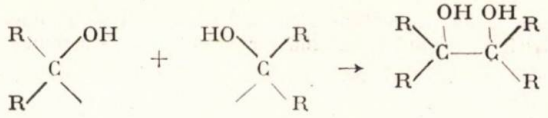


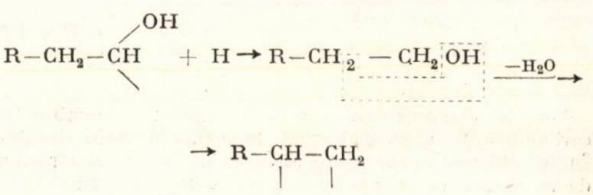
Tabela 2

Combinaţia	Produsul de reducere	Observaţii
Ester acetilacetic	ester butiric	—
	ester crotonic	—
Ester levulinic	ester valerianic	—
	ester etilidenpropilic	—
Ester benzoilacetic	ester hidrocinanic	soluţie alcoolică.
	difenil penta dilacton	,, ,,
	ester dioxi difenil adipic	,, apoasă
	ester cinanic	,, ,,
	ester hidrocinanic	,, ,,
Ester benzoilformic	ester mandelic	—
	ester difenil tartric	—
Acetofenona	etilbenzen	soluţie apoasă
	stiren polimerizat	,, ,,
	acetofenon pinacolin	,, ,,
	stiren	soluţie alcoolică
	acetofenon pinacolin	,, ,,
Benzaldehida	toluen	—
	alcool benzilic	—
	stilben	—
	hidrobenzoină	—

Mai departe, radicalul reacţionează în două moduri ; a) se poate lega cu alt radical, rezultînd pinaconă :

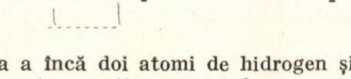


b) se poate reduce mai departe, formînd radicali bivalenţi :

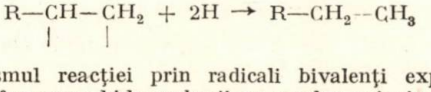


La rîndul său, radicalul bivalent poate reacţiona în două moduri :

a) prin satisfacerea intramoleculară a valenţelor să dea o combinaţie nesaturată :



b) prin fixarea a încă doi atomi de hidrogen şi să ducă la combinaţii saturate, reacţia care are loc cu preponderenţă :

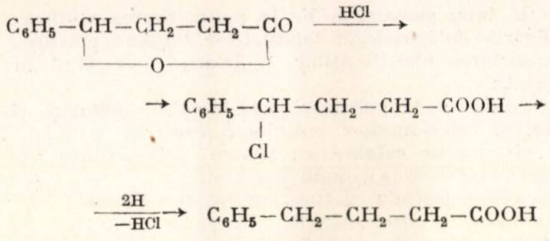


Mecanismul reacţiei prin radicali bivalenţi explică, în afară de formarea hidrocarburii ca produs principal şi formarea produşilor secundari, de tipul alcoolilor, diolilor, pinaconelor sau produşi nesaturaţi. Cu ajutorul aceluiaşi mecanism se poate explica şi hidrogenarea dublelor legături activate, remarcată de Clemmensen.

Acest mecanism a fost confirmat şi în alte lucrări [10] deoarece, la reducerea acetonei se obţin ca produşi secundari propilenă şi pinaconă, pe lîngă combinaţia saturată propan.

Încercînd să aducă o altă interpretare a mecanismului reacţiei de reducere Clemmensen, E. Martin [11] pleacă de la două substanţe diferite, care, prin reducere, conduc la acelaşi produs. Astfel se obţin randamente la fel de bune dacă se reduce acidul β — benzoil propionic sau γ — fenil

butiro lactona, rezultînd acid fenil butiric. Reducerea nucleului lactonic este explicată prin desfacerea lui şi apariţia fie de γ—hidroxiacid, fie de γ — cloracid, care este în cantitate preponderentă.



Generalizînd acest caz particular, E. Martin caută să explice mecanismul reacţiei de reducere, prin formarea intermediară de alcool sau clorură. Această afirmaţie are la bază şi faptul că la reducerea alcoolului benzilic, a clorurii de benzoil sau a benzaldehidei [2, 7], se obţin cantităţi apreciabile de toluen.

Acest mod de a interpreta mecanismul reacţiei este în contradicţie cu datele experimentale, deoarece:

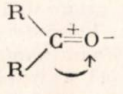
1. Nu ia în considerare fenomenul de electroreducere care are loc în această direcţie;

2. Nu explică apariţia produşilor secundari, obţinuţi la reducerea combinaţiilor carbonilice, în diferite condiţii de concentraţie a acidului sau de solvent.

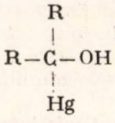
3. Formarea de toluen la reducerea clorurii de benzoil şi a alcoolului benzilic, este consecinţa influenţei radicalului fenil, asupra grupărilor respective: clorură acidă sau oxidril. Toţi derivaţii cloruraţi şi oxidrilaţi, supuşi reducerii Clemmensen, se menţin dacă sînt grefaţi pe nucleu aromatic [12 — 14].

4. Dacă reducerea ar trece prin faza de alcool, înseamnă că şi gruparea carbonil se poate reduce prin metoda Clemmensen. Dar acest fapt nu este confirmat de experienţă, deoarece alcoolul etilic se foloseşte drept solvent în reacţie. Însuşi autorul acetei ipoteze revine asupra interpretării sale [15] considerînd încă neclarificat mecanismul.

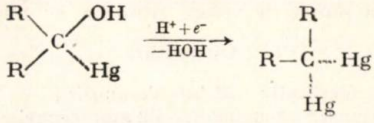
Mecanismul reacţiei de reducere Clemmensen, poate fi explicat în mod unitar şi general, corform datelor experimentale, numai dacă se ţine seama de procesul electrochimic care însoţeşte reacţia. Pentru aceasta, trebuie să ţinem seama de polaritatea grupării carbonil, care se poate reprezenta astfel:



În prima fază a reacţiei are loc formarea radicalului monovalent, prin captarea unui proton şi electron ($H^+ + e^-$), de pe catodul de mercur, depolarizînd pila formată; radicalul obţinut este adsorbit de mercur printr-o legătură organometalică, în care un electron este comun atomului de mercur [16].



Acest radical, prin cuplare cu altul poate duce la combinaţii de tip pinacolinic, sau, prin captarea a încă unui proton şi un electron ($H + e^-$) să ducă la un radical bivalent, adsorbit de mercur:



Acest radical poate reacţiona în mai multe moduri:

1. prin desorbţie, valenţele se satisfac intramolecular, obţinîndu-se un produs secundar, nesaturat;

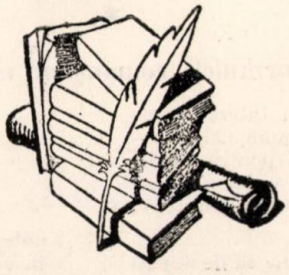
2. satisfacerea intermoleculară a valenţelor, ducînd la un produs cu greutate moleculară dublă, nesaturat, care se poate hidrogena.

3. poate să mai adiţioneze încă doi protoni şi doi electroni, 2 ($H^+ + e^-$) şi să rezulte produsul principal al reacţiei.

Acest mecanism, atomar, care explică reacţia prin formarea de radicali liberi, ţine seamă de toate datele experimentale, confirmînd formarea produşilor principali şi secundari ai reacţiei.

Bibliografie

[1] *Kijner*: J.R.H.O., *43* 582, 1911.
[2] *Clemmensen E.*: Ber., *46*, 1837, 1913.
[3] *Frunkin*: Kinetica electrodnîh procesov, 1952, pag. 285.
[4] *Atanasiu I.*: Curs de electrochimie, 1952.
[5] *Voitkevici*: J. F. H., *26* 869, 1952.
[6] *Shiketa, Tacki*: J. Chem, Soc. Japan., *53*, 854, 1952.
[7] *Steinkopf*: Ann., *430*, 113, 1923.
[8] *Boesecken, Cohen*: C. I., 1376, 1377, 1915.
Rec. trav. chim., *38*, 72, 113, 1919.
C. I., 832, III 160, 1919.
[9] *Cicibabin*: J. pr. Ch., *86*, 381, 1912.
[10] *Müller*: Z. electrochem., *33*, 255, 1927.
Vodzinski: J. F. H., *27*, 63, 1953.
[11] *Martin E.*: J. Am. Chem. Soc., *58*, 1438, 1936.
[12] *Clemmensen E.*: Ber., *47*, 51, 1914.
[13] *Marker*: J. Am. Chem., Soc., *61*, 852, 1939.
[14] *Small*: J. Org. Chem., *4*, 220, 1939.
[15] *Martin E.*: Organiceskie reacţii, col. I., Moscova 1948.
[16] *Isgarişev*: Kurs Teoriticeskii electrochimii, pag. 477 1951.



Cel de al XXVIII-lea Congres Internaţional de Chimie Industrială a avut loc în luna octombrie 1955, la Madrid. Cu acest prilej au fost prezentate 6 conferinţe şi 147 comunicări repartizate pe 16 secţiuni, din care menţionăm pe cele mai interesante.

Conferinţe

— mecanismul pirolizei şi al oxidării substanţelor organice în fază de vapori;
— mecanismul reacţiilor electrochimice;
— chimia macromoleculară, un nou domeniu al chimiei organice din punct de vedere ştiinţific şi tehnic.

Comunicări

În cadrul secţiunii: *Metode de analiză.*
— determinarea monomerilor din amestecurile care îi conţin împreună cu polimerii şi copolimerii acestora;
— determinarea colorimetrică a seleniului şi a arsenului în pirite şi produse derivate;
— dozarea sulfului total în minereuri şi zguri prin reacţii între solide;
— notă experimentală privind determinarea analitică a cuprului în cenuşele de pirită.
În cadrul secţiunii: *Tehnologie chimică.*
— propunere de automatizare a unei staţii pilot pentru fabricarea continuă a α—nitronaftalinei;
—aplicaţiile importante ale evaporării lichidelor sub formă de strat subţire centrifugat;
— contribuţii la studiul funcţionării coloanelor de rectificare cu platouri perforate;
— consideraţii cu privire la pulverizarea cu ajutorul discurilor centrifuge;
În cadrul secţiunii: *Coroziune şi protecţia materialelor.*
— protecţia canalizărilor subterane împotriva coroziunii;
— consideraţii asupra interdependenţei diferitelor mecanisme de inhibiţie a coroziunii metalelor;
— încercări de susceptibilitate la coroziunea intercristalină a oţelurilor inoxidabile 18/8;
— utilizarea aluminiului ca material de construcţie în industria chimică şi alimentară.
În cadrul secţiunii: *Combustibili, Petrochimie.*
— combinaţii organomercurice ale propilenei.
În cadrul secţiunii: *Chimie nucleară.*
— obţinerea industrială a uraniului;
— modificări în procedeul de obţinere a apei grele prin electroliză şi reacţii de schimb.
În cadrul secţiunii: *Industrie Chimică Minerală.*
— fabricarea sulfurii de carbon din metan şi anhidridă sulfuroasă;
— studiul privind priza în masă a sulfatului de amoniu;
— aplicaţii catalitice ale montmorilonitelor activate prin hidrogenare;
— suprafaţa specifică şi proprietăţile de suprafaţă ale catalizatorilor silico-aluminoşi;
— măsurarea suprafeţelor specifice ale absorbanţilor şi catalizatorilor;
— fabricarea acidului cianhidric din metan, amoniac şi aer sub presiune;
— gelul de silice, catalizator şi deshidratant;
— fabricarea simultană a aluminei şi a îngrăşămintelor fosfatice, pornind de la fosfaţii alumino-calcici.

În cadrul secţiunii: *Mase plastice, cauciuc, răşini naturale şi derivaţi.*
— reacţia între peroxizi şi Fe în polimerizarea vinilică;
— utilizările industriale ale conductelor din mase plastice;
— comportarea plastifianţilor policlorurii de vinil în vid înaintat;
— prepararea de copoliesteri nesaturaţi: polimeri şi copolimeri ai copoliesterilor acidului itaconic;
— noi sisteme de catalizatori pentru polimerizarea la temperatura ambiantă a compuşilor vinilici;
— întărirea cauciucului natural cu răşini sintetice;
— osmometria şi viscozimetria polimerilor înalţi;
— sinteze, prepararea şi aplicaţii ale alchilclorosilanilor;
— cu privire la prepararea celulozei denitrate.
În cadrul secţiunii: *Vopsele, Pigmenţi, Cerneluri de imprimare.*
— relaţiile dintre industria lacurilor şi vopselelor şi petrochimie;
— contribuţii la studiul unei metode rapide pentru determinarea puterii de acoperire a vopselelor şi pigmenţilor prin metoda reacţiilor de contrast.
În cadrul secţiunii: *Intermediari, coloranţi, produse fotografice.*
— cîteva consideraţiuni cu privire la prepararea 2,4—diclorfenolului şi aplicaţiile sale;
— cianine monometinice: o reacţie nouă.
În cadrul secţiunii: *Materii grase, săpunuri, detergenţi, auxiliari textili.*
— cu privire la cîteva arilachilcetone din seria grasă şi derivaţii lor;
— metodă rapidă pentru determinarea nichelului în grăsimile hidrogenate;
— stabilirea eterilor polietilenglicolului;
— albirea optică în produse şi procedee de spălare;
— fabricarea arilalchilbenzenului, baza detergenţilor solubili în apă;,
În cadrul secţiunii: *Industrii organice diverse, Parfumerie, Tananţi, Clei şi Gelatină.*
— cu privire la cîţiva acizi acrilici cu substituenţi aromatici;
— notă cu privire la prepararea clorurii de oleopiridină;
— cu privire la utilizarea răşinilor schimbătoare de anioni în aldolizări şi cetolizări;
— fabricarea acetonei prin dehidrogenarea alcoolului izopropilic;
— precipitarea parţială progresivă şi precipitarea totală a soluţiilor de gelatină cu hidroxidul de crom coloidal.
În cadrul secţiunii: *Chimia solului, Chimia agricolă.*
— experimentarea agricolă a îngrăşămintelor;
— producerea furfurolului plecînd de la soluţii de pentoze;
— acţiunea utilă a borului asupra plantelor cultivate cînd acestea nu prezintă simptome de carenţă;
— studiu comparativ asupra cîtorva metode de extracţia fosforului asimilabil în soluri calcaroase;
— reziduurile agricole, materii prime pentru industria chimică;
— asocierea sulfului cu bentonita — fungicid;
— influenţa lignitului în agricultură;
— cu privire la fixarea fosforului în solurile calcaroase;
— prehidroliza reziduurilor agricole.

★

Formulele compuşilor minerali

În cursul celei de a 17-a sesiuni a Uniunii Internaţionale de Chimie Pură şi Aplicată, ţinută la Stokholm (29 iulie—4 august 1953), Comisia de Nomenclatură pentru chimia minerală a preconizat următoarele reguli în vederea uniformizării scrierii formulelor, care au fost ratificate în anul 1955:

1. **Simboluri**

Indicii care caracterizează un element trebuie să fie dispuşi simetric în jurul simbolului acestuia, după cum urmează:

— în stînga sus — numărul de masă
— în stînga jos — numărul atomic
— în dreapta jos — numărul de atomi
— în dreapta sus — starea de ionizare

2. **Formulele compuşilor binari**

— componentul electropozitiv trebuie aşezat primul,
— în cazul compuşilor nepolari ai metaloizilor, constituentul care va fi aşezat la începutul formulei va fi întotdeauna

acela care precede pe celălalt în seria următoare: B Si C Sb As P N H Te Se Y Br O F.

Ţinînd seama de aceste două reguli, se va scrie corect: NaCl, $FeCl_3$, Fe_2O_3, LiH, HCl, H_2O, H_2S, NH_3. P_2O_5, $AsCl_3$, SiC, iar pentru a distinge izotopii 18_O, 14_C, 32_P, etc.

— Simbolul D este admis în mod excepţional pentru deuterium ^2H;

— Dacă se doreşte precizarea valenţei unui element, aceasta se va indica în partea din dreapta sus a simbolului, în cifre romane: $Fe^{II}Cl_2$, $Fe^{III}Cl_3$.

3. **Formulele compuşilor ternari şi superiori: oxiacizi, săruri neutre:**

Aceeaşi regulă ca pentru compuşii binari, adică radicalii pozitivi se vor aşeza întotdeauna la început:

Exemple: H_3PO_4, H_2SO_4, HNO_3, Na_3PO_4 ..
oxihalogenuri: $COCl_2$, NOCl, SO_2Cl_2
săruri acide: $NaHSO_4$
săruri duble: toţi cationii trebuie să preceadă anionii.

Ordinea cationilor: cationii se aranjează în ordinea crescîndă a valenţei: cei cu aceeaşi valenţă se aranjează în ordinea descrescîndă a numărului atomic; ionii poliatomici ca NH_4 sînt consideraţi după valenţa ionului.

Exemple: $KNaCO_3$, NH_4MgPO_4.

Ordinea anionilor: anionii trebuie aşezaţi în ordinea următoare:

a) O^{2-} apoi OH^-

b) Anionii conţinînd unul sau mai mulţi atomi metalici cu excepţia anionilor monometalici ai oxiacizilor.

Exemplu: $Cr_2O_7^{2-}$

c) Anionii monometalici ai oxizilor. Exemplu CrO_4^{2-}.

d) Anioni ai acizilor organici.

e) Anionii nemetalici ai izopoliacizilor. Exemplu $P_2O_7^{4-}$.

f) Anionii nemetalici neaparţinînd grupei e sau a.

În fiecare din grupele precedente, ionii sînt aşezaţi în ordinea inversă a numărului de atomi pe care îi conţin.

Exemple: În grupa f, ordinea este următoarea:

$$SO_4^{2-};\ CO_3^{2-};\ NO_2^-;\ ClO^-;\ Br^-.$$

În cazul cînd coexistă doi anioni de acelaşi tip se aşează primul, acela care precede pe următorul în seria:

B, Si, C, Sb, As, P, N, Te, S, O, (numai ca peroxid) J, Br, Cl, F.

Astfel PO_4^{2-} precede SO_4^{2-}; Cl^- precede F^-: exemple:

hidroxiclorura de magneziu: Mg(OH)Cl

oxisulfatul de vanadiu (denumit şi sulfat de vanadil): $VOSO_4$

fosfomolibdat de amoniu: $(NH_4)_3(MoO_3)_{12}PO_4$

Oxizi dubli: cationii metalici sînt aşezaţi după aceeaşi ordine ca şi în sărurile duble.

*

Cu prilejul ratificării acestor reguli s-a insistat în mod deosebit asupra folosirii universale a nomenclaturii oficiale în ceea ce priveşte aşezarea cationilor la începutul formulelor, iar a cifrei care indică numărul de atomi a elementelor, în partea dreaptă jos a simbolului.

★

Sinteze în seria indolului în vederea unei obţineri mai uşoare a acidului 3—indolil—acetic (Heteroauxina)

Disertaţie pentru obţinerea titlului de candidat în ştiinţe tehnice.

Conducător ştiinţific: prof. acad. *C. D. Neniţescu*
Aspirant: ing. *Dan Răileanu*

In lucrarea susţinută s-a urmărit găsirea unei metode practice de obţinere a acidului indolil — acetic, necesar agriculturii noastre.

Acidul indolil-acetic cunoscut şi sub numele de heteroauxină este un stimulator de creştere a plantelor întrebuinţat atît în cercetările ştiinţifice, asupra fiziologiei şi biochimiei plantelor, cît şi în agricultură unde este folosit ca stimulator al formării şi creşterii rădăcinilor, la înmulţirea prin butaşi a arborilor, pomilor fructiferi şi plantelor perene industriale. Este utilizat, de asemenea, cu foarte bune rezultate la transplantarea arborilor, la altoirile de calitate şi la mărirea recoltelor în culturile agricole.

Obţinuţi prin sinteză, stimulatorii de creştere ai plantelor au putut fi puşi în cantităţi importante la dispoziţia agriculturii unde au început să fie utilizaţi pe scară mare aducînd reale foloase. Şi la noi în ţară se merge în prezent pe linia folosirii în agricultură a ultimelor realizări ale ştiinţei şi tehnicii.

In lucrarea de disertaţie sinteza acidului indolil-acetic a fost studiată sub aspectele cele mai largi.

Prima parte a lucrării reprezintă un studiu critic şi experimental al sintezelor indolului şi acidului indolil-acetic, indolul constituind materia primă cea mai des utilizată pentru sintetizarea heteroauxinei.

Partea a doua a lucrării, în întregime originală, cuprinde două noi sinteze ale acidului indolil-acetic, dintre care una nu foloseşte ca materie primă indolul greu accesibil. Sînt, de asemenea, discutate o serie de încercări de sinteză ale nucleului indolic.

Subiectul lucrării se încadrează în tematica laboratorului de Chimie Organică al Institutului Politehnic, unde în decursul timpului s-au studiat diferite sinteze ale nucleului indolic (începînd cu o sinteză a indolului de prof. C. D. Neniţescu, din 1925).

* * *

La Paris, va avea loc între 22 noembrie şi 3 decembrie 1956 a IV-a expoziţie internaţională a *cauciucului* şi *materii plastice*.

Expoziţia va prezenta:

Grupa A. — *Materiale pentru analize — cercetări, optică, măsuri control*;

Grupa B. — *Tehnică chimică — aparataj pentru industria chimică. Procedee şi aparate pentru combaterea coroziunii.*

Grupa C. — *Aparataj pentru industrii înrudite industriei chimice.*

Grupa D. — *Materii prime. Produse pure. Produse chimice industriale.*

Grupa E. — *Industria cauciucului natural şi sintetic.*

Grupa F. — *Industria maselor plastice. Materii prime, prelucrare şi materiale de prelucrare.*

Grupa G. — *Institute ştiinţifice şi laboratoare. Organizare-Documentaţie. Presa Tehnică.*

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE

Noi progrese în domeniul energiei nucleare în U.R.S.S In U.R.S.S. se desfăşoară mari lucrări pentru construcţia noilor centrale atomo-electrice, prevăzute în cel de al şaselea plan cincinal. In Ural de pildă, se construiesc două puternice centrale atomo-electrice, iar în apropiere de Moscova, o centrală atomică cu o putere de 400 000 kW. De asemenea, savanţii sovietici au pus la punct proiectul de construcţie al unui spărgător de ghiaţă cu motor atomic, care va fi construit în acest cincinal.

In laboratorul de electrofizică a Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S. s-a terminat construirea celui mai puternic sincrofazotron din lume, pentru accelerarea protonilor pînă la energii de 10 miliarde electron-volţi.

La acest sincrofazotron oamenii de ştiinţă vor putea observa noi proprietăţi ale particulelor elementare precum şi transformările lor reciproce, deoarece energia de 10 miliarde electron-volţi depăşeşte energia medie a razelor cosmice.

Instalaţiile de accelerare a particulelor elementare puse la dispoziţia savanţilor sovietici vor fi încă multă vreme cele mai puternice din lume, deoarece instalaţia de accelerare a protonilor calculată la protoni cu energia de 25 miliarde electron-volţi, ce urmează să se construiască la Geneva va intra în funcţiune nu mai devreme de 1960.

In momentul de faţă, savanţii sovietici proiectează instalaţii de accelerare mai mari, capabile să dea protoni cu energii de 50 miliarde electron-volţi.

Toate aceste instalaţii deschid perspective obţinerii unor noi succese importante în domeniul fizicii nucleare, care vor duce desigur la descoperirea de noi căi pentru folosirea energiei atomice în slujba păcii.

*

Industria chimică în slujba agriculturii în R.P. Ungară. Sub acest titlu, tov. A. Kiss, ministrul industriei chimice din R.P. Ungară, a publicat un articol în care analizează sarcinile ce revin industriei chimice în creşterea producţiei agricole.

In articolul menţionat se arată că în anul 1955, capacitatea totală de producţie a îngrăşămintelor azotoase a crescut cu mai mult de 3 ori. La această creştere a contribuit punerea în funcţiune a combinatului chimic de la Borsod, cît şi mărirea capacităţii de producţie a instalaţiilor de la Pet.

In cel de al doilea plan cincinal al R.P. Ungare (1956—1960) se prevede dezvoltarea în continuare a celor două uzini menţionate, precum şi construirea de noi instalaţii pentru producerea de îngrăşăminte azotoase în cadrul combinatului chimic de la Tisa. Capacitatea de producţie a îngrăşămintelor azotoase la sfîrşitul celui de al doilea plan cincinal va fi dublă faţă de anul 1955.

Pe plan tehnic se va trece la fabricarea de îngrăşăminte mixte (N + P), iar dacă rezultatele de laborator vor fi confirmate de încercările care se fac acum pe scară mai mare, un nou procedeu care nu utilizează acidul sulfuric, va fi folosit în fabricarea acestor îngrăşăminte în noua uzină a combinatului chimic de la Tisa.

In ceea ce priveşte protecţia culturilor, industria chimică ungară a produs chiar în cursul primului cincinal tonaje importante de D.D.T. şi H.C.H., iar în momentul de faţă se fabrică un nou insecticid de amestec din D.D.T. şi H.C.H.. De asemenea, industria chimică ungară a început să fabrice herbicide.

*

Profilul unei uzine de îngrăşăminte. La Porto-Empedocle — Sicilia a intrat recent în funcţiune o nouă uzină de acid sulfuric şi îngrăşăminte a cărei construcţie a început în august 1952.

Suprafaţa construită este de 13 000 m² şi cuprinde: o magazie de fosfaţi, compusă din patru silozuri de beton armat de cîte 10 m diametru şi 20 m înălţime fiecare, o staţie de măcinare cu o capacitate de producţie orară de 8—10 t, o fabrică de oleum cu o capacitate de producţie de 70 t/zi, un atelier de fabricarea acidului fosforic cu o producţie zilnică de 30 t; un atelier pentru fabricarea continuă a superfosfatului conţinînd un atelier pentru granularea superfosfatului şi a îngrăşămintelor complexe; o magazie cu o capacitate de 20 000 tone; o instalaţie pentru transportul îngrăşămintelor cu lopată mecanică; două instalaţii de umplere şi coaserea sacilor cu îngrăşăminte şi de încărcarea lor în camioane, cu o capacitate zilnică de 1 200 t; o magazie pentru depozitarea sărurilor de amoniu, cu o capacitate de 15 000 t şi un atelier de întreţinere. În afară de superfosfat această uzină va produce anual 25 000 t îngrăşăminte concentrate

Trisuper cu 47—49 % P_2O_5 şi Fosfazot cu 15—16 % N_2 şi 30—32 % P_2O_5

*

O nouă instalaţie pentru apă grea. La Höchst a început construcţia unei instalaţii noi pentru producerea apei grele; ea constă dintr-o secţie în care se obţine deuteriumul din hidrogen prin distilarea la temperatură coborîtă a hidrogenului lichefiat şi dintr-o a doua secţie în care se arde deuteriumul într-un curent de oxigen.

*

Producţia şi utilizarea gazului metan în Italia. Gazul metan a început să fie utilizat în Italia ab a acum 5 ani. Producţia de metan este în momentul de faţă într-o continuă creştere, iar dezvoltarea ei este condiţionată mai mult de posibilitatea instalării reţelelor de distribuţie, decît de capacitatea zăcămintelor. Producţia de gaz metan a crescut de la cîteva zeci de milioane de metri cubi în 1948, la peste trei miliarde de metri cubi în 1954, cifră care reprezintă de fapt circa 11 % din totalitatea energiei consumate în Italia în anul 1954.

Adîncimea principalelor zăcăminte este de aproximativ 2 000 metri, iar gazul iese cu o presiune de 60 at. După debenzolinare compoziţia lui este 98 % metan şi 1—2 % azot.

Gazul brut, la ieşire din zăcămînt, conţine mici cantităţi de hidrocarburi superioare, ca propanul şi butanul, care după separare sînt lichefiate şi introduse în butelii.

Separarea hidrocarburilor superioare se face prin detentă de la 150 la 60 at, cînd, datorită puternicei scăderi de temperatură, acestea se lichefiază. Apoi gazul brut astfel destins, trece printr-o coloană de absorbţie în care circulă un curent de glicol; apoi gazele sînt spălate mai departe cu ulei mineral completîndu-se astfel procesul de extracţie a hidrocarburilor superioare.

Intr-una din instalaţiile care prelucrează pe an un miliard de m³ de gaz brut, se obţin zilnic 150 t benzină, 120 t propan şi butan, 20 t ulei mineral şi 20 t hidrocarburi reziduale cu punct fierbere ridicat. Metanul astfel purificat are o putere calorică de 9 200 cal/m³.

Din cantitatea de 3 miliarde m³ metan produs în Italia în 1954, 84,1 % a fost folosit în scopuri industriale, 10,2 % pentru încălzirea clădirilor şi 5,7 % drept combustibil la autovehicule. Principalele aplicaţii industriale ale metanului în 1954, apreciate procentual au fost 13,3 % la obţinerea energiei electrice, 17 % la industria metalurgică, 19,7 % în industria chimică, din care 13,1 % pentru încălzire şi 6,6 % pentru chimizare, 10,9 % în industria textilă şi 7,5 % în ateliere mecanice.

Pentru producerea energiei electrice au fost date recent în funcţiune 2 noi termocentrale funcţionînd cu metan; una de 62 500 kW şi cealaltă de 70 000 kW.

In 1954, pentru fabricarea amoniacului au fost consumaţi 200 milioane m³ de gaz, iar pentru sinteza alcoolului metilic 25 milioane m³.

Producţia de acetilenă din gaz metan a fost realizată, de asemenea, în două instalaţii (una la Milano şi cealaltă la Porto Maghera), iar în curînd va intra în funcţiune o a treia unitate, care va transforma apoi acetilena obţinută în acetaldehidă şi ulterior în acetat de celuloză. De asemenea, se prevede pentru viitorul apropiat fabricarea cauciucului sintetic din gaz metan.

*

Procedeu pentru lipirea teflonului. Utilizările din ce în ce mai variate ale politetrafluoretilenei au determinat necesitatea de a lipi teflonul de alte materiale, dar toate încercările făcute pînă acum cu cei mai variaţi adezivi s-au izbit de faptul că suprafaţa teflonului

nu aderă la nimic. Recent însă s-a pus la punct un procedeu pentru tratarea suprafeţei teflonului înainte de lipire, fără ca prin aceasta calităţile lui să fie sensibil modificate. Procedeul menţionat constă din tratarea la suprafaţă a pieselor din teflon cu o soluţie alcătuită din amoniac lichefiat în care s-a dizolvat sodiu metalic.

•

Producţia mondială de cauciuc. Producţia mondială de cauciuc a atins în 1955, 2 935 000 tone, din care 1 880 000 tone cauciuc natural şi 1 055 000 tone cauciuc sintetic. În acelaşi an, consumul mondial de cauciuc a atins 2 905 000 tone, din care 1 875 000 tone reprezintă consumul mondial de cauciuc natural, iar 1 030 000 tone consumul mondial de cauciuc sintetic. Pentru anul 1956, producţia mondială de cauciuc este evaluată la 3 150 000 tone, din care producţia de cauciuc natural reprezintă 1 870 000 tone, adică cu 10 000 tone mai puţin decît în anul 1955, în timp ce producţia de cauciuc sintetic reprezintă 1 280 000 tone, adică cu 225 000 tone mai mult decît în anul trecut. Trebuie menţionat că în cursul anului 1956 sînt în curs de efectuare măriri importante de capacitate de producţie ale uzinelor de cauciuc sintetic, care vor marca un ritm de creştere a producţiei abia în anii 1957—1958.

•

Noi utilizări ale siliconilor. Siliconii, datorită proprietăţilor lor au utilizări din cele mai variabile. Astfel anvelopele de avion pot fi făcute din cauciucuri sintetice numai pentru sboruri ce nu depăşesc o viteză de 650 km/h şi o altitudine de 7 500—9 000 m, în timp ce pentru sboruri care ating viteza sunetului sau au loc la altitudini de circa 15 000 m anvelopele trebuie confecţionate din cauciucuri pe bază de siliconi, datorită atît conţinutului ridicat de ozon al aerului la aceste altitudini la care cauciucul nu rezistă, cît şi limitelor largi de temperatură la care materialele sînt supuse (de la —70°C temperatura aerului la această altitudine, la + 150°C cît se atinge, dacă avionul depăşeşte viteza sunetului).

La construcţia vapoarelor, cablurile pe bază de cauciuc de siliconi, armate cu fibre de sticlă sînt folosite încă din 1947.

In construcţia clădirilor, siliconii sub formă de soluţie servesc ca agent impermeabilizant pentru zidăria de cărămidă, datorită proprietăţilor lor hidrofuge. Izolaţiile de siliconi se deosebesc de izolaţiile obişnuite folosite în construcţii, prin faptul că în timp ce acestea din urmă sînt complet impermeabile, primele sînt impermeabile numai faţă de apă, dar permeabile faţă de vaporii de apă, aşa încît permit zidăriei să se usuce şi după aplicarea lor.

Proprietăţile impermeabilizante au extins folosirea lor şi la impregnarea ţesăturilor. În industria pielei s-au realizat procedee noi de tăbăcire cu ajutorul siliconilor, iar în industria farmaceutică, fiolele pentru injecţii sînt confecţionate din sticlă tratată în interior cu siliconi, aşa încît medicamentul introdus poate fi extras pînă la ultima picătură datorită proprietăţilor hidrofuge ale siliconilor.

In intreprinderile de panificaţie şi patiserie, tăvile pentru copt sînt acoperite cu o răşină de siliconi, aşa încît nu mai este nevoie să fie unse cu grăsimi la fiecare utilizare. La fabricarea anvelopelor, presele de vulcanizare sînt unse cu un ulei pe bază de siliconi, care reduce complet aderenţa cauciucului la metal şi uşurează evacuarea anvelopelor vulcanizate.

In industria textilă valţurile de imprimare sînt acoperite cu siliconi pentru a împiedica aderenţa fibrelor, iar în industria hîrtiei şi în alte sectoare industriale unde problema aderenţei materialelor la utilaj apare, acestea sînt, de asemenea, protejate cu siliconi.

•

Evoluţia industriei chimice In ţările vest-europene valoarea producţiei produselor chimice în anul 1954 reprezenta 3% din totalul producţiei acestor ţări. In comparaţie cu anul 1953, faţă de o creştere a producţiei industriale în ansamblu de 9%, industria chimică a crescut cu 15%, iar în S.U.A., unde producţia totală industrială a descrescut în 1954 cu 8% faţă de 1953, industria chimică şi-a menţinut nivelul producţiei din anul precedent.

Pe produse, creşterea producţiei în anul 1954 faţă de anul 1953, în ţările sus menţionate, se prezintă în modul următor :

— carbonat de sodiu...10%
— hidroxid de sodiu.. 11%
— clor..... 17%
— carbid.... 13%
— amoniac....15%

•

Noi fabrici de cauciuc sintetic. In anul 1958, în Japonia vor intra în funcţiune două instalaţii de cauciuc sintetic, din care, prima, cu o capacitate de producţie de 15000 t/an cauciuc GR—S, iar a doua cu o capacitate de producţie de 15 000 t/an cauciuc GR—S 1 500 t/an Hycar şi 5 000 t/an Ameripol. Necesităţile actuale sînt calculate la 4 000 t/an, iar pentru anul 1958 ele sînt apreciate la 8 000 t/an. Ambele instalaţii folosesc ca materii prime produse petrochimice.

•

O nouă instalaţie pentru detergenţi. Recent a intrat în funcţiune o instalaţie pentru fabricarea detergenţilor cu o capacitate de producţie de 10 000 t/an. Această instalaţie foloseşte ca materii prime tetramerul propilenei şi benzenul, pentru a obţine dodecilbenzenul, care este constituentul principal în produse de spălare pentru uz casnic.

Folosirea metabisulfitului de sodiu la conservarea furajelor. După numeroase experimentări s-a trecut la folosirea metabisulfitului de sodiu ca agent de conservare a furajelor verzi. El este pulverizat peste furaje pe măsura introducerii acestora în silozuri.

Pierderile de carotenă şi de proteine care au loc prin conservare, sînt reduse la minimum prin acest sistem, iar în furaje nu apare nici un gust sau miros dezagreabil. Chiar dacă în timpul conservării se produce un început de fermentare, nu se formează acid butiric, produs care provoacă un miros dezagreabil pentru vite.

•

Capacităţi de producţie ale unor instalaţii noi. Recent a intrat în funcţiune în Brazilia o uzină pentru fabricarea aluminiului, cu o capacitate de producţie de 10 000 t/an, iar o a doua uzină, care se află în curs de construcţie, este prevăzută pentru o capacitate de 100 000 t/an.

La sfîrşitul acestui an va intra în funcţiune în Canada o instalaţie pentru fabricarea amoniacului de sinteză, cu o capacitate de 125 t/zi, iar în curs de construcţie se află o a doua instalaţie cu o capacitate de producţie de 200 t/zi, care va intra în funcţiune la mijlocul anului viitor.

O uzină de hiperfosfat în curs de construcţie în Chili are o capacitate de producţie de 50 000 t, iar o instalaţie de acid fosforic 65% cu o capacitate anuală de 60 000 t se află în curs de construcţie în S.U.A.; de asemenea, se află în curs de construcţie o fabrică de superfosfaţi tripli, cu o capacitate de 200 000 t/an; o uzină de îngrăşăminte care se construieşte în Africa de Sud va intra în funcţiune în anul 1958, cu o capacitate de producţie de 200 000 t/an superfosfat şi 300 000 t/an îngrăşăminte mixte, folosind materii prime indigene.

•

Dezvoltarea industriei compuşilor cromului în R.P.F. — Jugoslavia. Producţia de acid cromic şi de săruri de crom a luat în R.P.F. Jugoslavia o asemenea amploare încît în momentul de faţă nu numai că s-a acoperit complet consumul intern, dar se pot exporta anual 1 000—2 000 t bicromat de sodiu şi 300—500 t acid cromic.

•

Hidratarea oxidului de etilenă cu ajutorul răşinilor schimbătoare de ioni. Etilen-glicolul este fabricat în momentul de faţă prin trei procedee şi anume :

— cel mai vechi procedeu este acela care porneşte de la etilenclorhidrină;
— un al doilea procedeu introdus în industrie mai recent constă din oxidarea directă a etilenei cu aer, urmată de o hidratare;
— al treilea procedeu constă din prepararea acidului glicolic pornind

de la formaldehidă şi oxid de carbon şi esterificarea lui urmată de o reducere.

In cele două procedee folosind oxidul de etilenă ca materie primă, hidratarea are loc în general în fază lichidă şi este catalizată de acidul sulfuric. Randamentul în acest procedeu este ridicat şi procesul este uşor de condus. In schimb, acidul sulfuric impurifică etilen-glicolul, iar purificarea este foarte dificilă. Folosirea în acest caz a unui catalizator solid ar simplifica considerabil procesul; aceastăsituaţie a determinat efectuarea de încercări de a utiliza răşini schimbătoare de ioni, fie sub formă de cationiţi, fie sub formă de anioniţi, astfel încît hidratarea să poată fi catalizată în orice mediu.

Prin acest procedeu, oxidul de etilenă este hidratat cu uşurinţă la temperaturi şi presiuni moderate, în medii puternic acide sau bazice, iar pentru a obţine randamente ridicate trebuie să se lucreze într-un raport molar apă : oxid de etilenă mai mare de 10 : 1.

*

Un nou procedeu pentru obţinerea hexaclorciclohexanului. Pentru a obţine un hexaclorciclohexan cu un conţinut ridicat în izomer gama, se dizolvă benzenul în 1,5 pînă la 5 părţi solvent (hidrocarbură alifatică clorurată) şi se tratează cu clor la temperaturi variind între —35° şi +10°C în prezenţa luminii actinice, pînă cînd, maximum 60 % din benzen este transformat.

*

Un nou insecticid. Ditiofosfatul de O.O.-dietil — S — izopropil - mercapto-metil a început să fie utilizat ca insecticid sistemic pe scară întinsă. Experienţele au arătat că dacă seminţele de bumbac sînt tratate cu acest insecticid, el se menţine în plantă în cursul dezvoltării sale, continuînd să o protejeze împotriva insectelor timp de 9 săptămîni.

*

Producţia de materiale abrazive artificiale. In Franţa s-au produs în cursul anului 1954 următoarele cantităţi de materiale abrazive:

— electrocorindon....	20 000 t
— carbură de siliciu..	4 000 t
— oxid de zirconiu...	360 t
— carbură de bor....	1 t
— oxid de ceriu	108 t

*

Ştiri din R.P. Ungară. Producţia de ţiţei a atins 1 600 000 t în cursul anului 1955, ceea ce reprezintă o creştere de 31,8 % faţă de anul 1954. Producţia rafinăriilor a crescut, cu 6,6 % faţă de anul precedent.

— Producţia de alumină a atins 154 000 t în anul 1955, ceea ce reprezintă o creştere de 17,3 % faţă de anul 1954. Producţia de aluminiu a atins 37 000 t în 1955 faţă de 32 800 t în anul precedent, ceea ce reprezintă un spor de producţie de 12,8 %.

— Institutul de cercetări pentru industria metalelor neferoase din R.P. Ungară construieşte un cuptor experimental pentru fabricarea magneziului din dolomitele din munţii Bukk. In programul aceluiaşi institut figurează, de asemenea, problema tratării nămolurilor roşii de la purificarea bauxitei în vederea extragerii fierului şi titanului.

*

Tratamentul suprafeţelor metalice în U.R.S.S. Mărirea durităţii superficiale a pieselor metalice se realizează în U.R.S.S. printr-un nou procedeu electric care constă din trecerea unui curent electric între un electrod din metal dur sau din grafit şi obiectul supus tratamentului. In acest mod se măreşte rezistenţa superficială a oţelurilor la uzură şi la coroziune.

*

Creşterea producţiei de titan. In anul 1955, producţia de laminate din titan în S.U.A. a atins 1 900 tone, iar cerinţele crescînde pentru acest metal au determinat construirea de noi instalaţii pentru obţinerea lui, astfel că în acest an se prevede o producţie de 4 000—4500 t.

*

O nouă uzină de îngrăşăminte azotoase în Egipt. Curînd va începe construcţia unei uzine de îngrăşăminte azotoase în Egipt. Această uzină va produce începînd din anul 1960, 370 000 tone îngrăşăminte azotoase.

*

Industria maselor plastice în R.P.F. Jugoslavia. In anul 1955, producţia de policlorură de vinil a atins 3 300 t, iar pentru anul 1956, producţia planificată este cu 25 % mai mare. Din cele aproximativ 4 100 t policlorură de vinil cît se va produce în cursul acestui an în R.P.F. Jugoslavia, circa 40 % va fi exportată în R.F. Germană, Filanda, Grecia, Suedia, Brazilian Argentina şi India.

Instalaţia de la Split produce, plăci, foi şi tuburi din policlorură de vinil neplastifiată sau plastifiată, iar în instalaţiile de prelucrare a maselor plastice situate în apropierea Splitului se prelucrează cu ajutorul a 800 de lucrători atît policlorură de vinil pentru mantale de ploaie, poşete, sandale, valize şi alte obiecte, cît şi alte mase plastice importate şi transormate în bunuri de consum şi materiale de ambalaj.

Producţia de mase plastice în R.F. Germană. Din cele 425 000 tone fabricate în 1955, produsele de polimerizare au atins 200 000 t, produsele de policondensare circa 175 000 t, iar derivaţii de celuloză circa 50 000 t.

*

Producţia de plastifianţi în Japonia. Pînă la al doilea război mondial, industria chimică japoneză a produs numai tricrezilfosfat şi dibutilftalat, iar după război a început să se producă alcool octilic, butilbenzilftalat şi dinonilftalat; din anul 1954 se fabrică şi arilalchilricinoleat. Tonajul producţiei pentru anul 1954 este următorul:

— tricrezilfosfat...	5,72
— dioctilftalat...	3562
— dietilftalat...	138
— dimetilftalat...	66
— dibutilftalat...	2944
— butillaurilftalat...	247
— dilarilftalat...	
— alchil-arilricinoleat	199
— dinonilftalat	20
— butilbenzilftalat..	78
— dialfanolftalat...	518
— butil-lauril butil glicolat	166

*

Tendinţe în petrochimice. In Anglia, pentru mărirea cu 65—70 % a capacităţii actualelor instalaţii petrochimice, în următorii doi ani se vor investi circa 30 miloane lire. In momentul de faţă, industria petrochimică engleză reuşeşte să acopere abia 30 % din totalul producţiei produselor organice, în timp ce în S.U.A. această ramură acoperă 80 %.

*

Ştiri din R.P.F. Jugoslavia. — Cu ajutorul U.R.S.S. se vor construi în R.P.F. Jugoslavia următoarele instalaţii: o instalaţie de fabricare îngrăşămintelor azotoase cu o capacitate anuală de 100 000 t, o instalaţie de fabricare a acidului sulfuric cu o capacitate anuală de 120 000 t şi o instalaţie de fabricarea superfosfatului cu o capacitate anuală de 250 000 t.

— O instalaţie pentru producerea iodului se află în curs de montaj la Sisac-Croaţia. Această instalaţie are o capacitate de producţie de 1 800 kg anual.

— Uzina de produse sodice de la Lukavac şi-a mărit capacitatea astfel că în anul 1956 va produce: 48 000 t hidroxid de sodiu, 82 000 t carbonat de sodiu, 1 500 t bicarbonat de sodiu, 500 t clorură de calciu şi 3 570 t hipoclorit de calciu.

— Producţia de plumb a crescut în 1955 cu 8 000 t faţă de anul 1954, atingînd 74 000 t.

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat, se vor adresa redacției indicînd titlul materialului și numerile indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie Organică

DETERGENȚI SINTETICI DIN GRĂSIMI ANIMALE Alil α — sulfopalmitatul și alil-sulfostearatul de sodiu, preparate prin esterificarea unui acid gras α-sulfonat cu alcool alilic, se aseamănă cu alchil α-sulfopalmitații și stearații de sodiu din punct de vedere al activității superficiale și al proprietăților detergente, precum și prin stabilitatea la hidroliză.

Acești esteri alilici pot fi ușor transformați într-un tip nou de polimeri hidrosolubili, putînd servi drept materiale de îngroșare și emulsifianți.

08—2—070

TRANSFORMAREA OLEFINELOR IN EPOXIZI PRIN ACȚIUNEA ACIDULUI TRIFLUORACETIC Acidul per-trifluor acetic este un reactiv eficace pentru transformarea olefinelor în epoxizi; reacția are loc în prezența substanțelor tampon, conform cu următoarea ecuație:

$$R_2C{=}CR_2 + CF_3COOH \xrightarrow{\text{tampon}} \rightarrow R_2C\overset{O}{\diagup\diagdown}CR_2 + CF_3COOH$$

Pentru epoxidarea olefinelor, care nu au în molecula lor radicali negativi, cel mai potrivit tampon este un amestec de Na_2CO_3 și clorură de metilen. Acidul pertrifluoracetic adăugat la un amestec de Na_2CO_3, și Na_2CO_3 CH_2Cl_2 și olefină, reacționează mai repede cu olefina decît cu Na_2CO_3; excesul de acid se descompune prin acțiunea carbonatului de sodiu, în soluție rămîne numai epoxidul format. Separarea substanțelor insolubile se face prin centrifugare, filtrare sau spălare cu apă. După îndepărtarea solventului se obține epoxidul cu un randament practic cantitativ. Soluția la sfîrșitul reacției nu este acidă față de turnesol și nu dă reacția cu KJ și amidon (absența oxidanților).

Menționăm că octenul — 1 și dodecenul, care se transformă greu în epoxizi, dau randamente bune cu acidul per-trifluoracetic.

Olefinele cu radicali negativi (etilacrilat, etc) nu dau randamente bune în mediu de Na_2CO_3. Acidul per-trifluoracetic reacționează mai lent cu aceste substanțe decît cu olefina, majoritatea acidului descompunîndu-se înainte de a intra în reacție de expoxidare. Rezultate mai bune se obțin cu $NaHCO_3$ (45%) și cu fosfat disodic (84%).

Partea experimentală. Prepararea 1,2-Epoxipentanului. La o emulsie de 8,2 cm³ (0,3 mol) de H_2O_2—90% în 50 cm³ de CH_2Cl_2, răcită cu ghiață, se adaugă 50,8 cm³ (0,38 mol) de anhidridă trifluoracetică; soluția de acid per-trifluoracetic obținută se amestecă timp de 15 minute, se trece într-o pîlnie de separare și se adaugă la un amestec de 95 g (0,9 mol) de Na_2CO_3, 14 g de penten-1 și 200 cm³ de clorură de metilen, timp de 30 de minute, agitînd bine. Amestecul se încălzește de la sine; după adăugare, se refluxează 30 minute. După răcire se centrifughează 15 minute cu viteza de 3000 rot/min. Produsele solide separate se amestecă cu 300 cm³ de CH_2Cl_2 și se centrifughează încă odată.

Soluțiile se distilă fracționat, obținîndu-se 14 g (81%) de 1,2-epoxipentan; p.f. 89...90°C.

Prepararea metilglicinatului de metil Soluția de acid pertrifluoracetic se prepară din 7 cm³ (0,25 mol) de H_2O_2—90%, 42,3 cm³ (0,3 mol) de anhidridă trifluoracetică și 50 cm³ de CH_2Cl_2.

Soluția obținută se adaugă la un amestec de 20 g (0,2 moli de metilacrilat în 200 cm³ de CH_2Cl_2 și 113 g (0,8 moli) de Na_2HPO_4. După terminarea reacției exoterme se refluxează timp de 30 minute, apoi se amestecă cu 500 cm³ de apă pentru dizolvarea sărurilor anorganice; stratul apos se extrage cu 50 cm³ de CH_2Cl_2. Soluția de epoxid în clorură de metilenă se spală cu $NaHCO_3$—10%, se usucă cu Na_2SO_4 și apoi se distilă sub presiune redusă pentru îndepărtarea solventului; reziduul se fracționează, obținîndu-se 19,4 g (84%) de α-metilglicinat de metil; punct de topire 62...65°C/32 mm

08—2—072

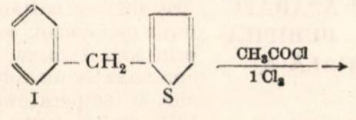
O METODĂ NOUĂ PENTRU SINTEZA ACIZILOR DICARBONICI SUPERIORI S-a elaborat o metodă generală pentru prepararea acizilor dicarbonici superiori, bazată pe desulfurarea tiofenilor (deschiderea ciclului) cu nichel — Raney. Prin această metodă au fost obținuți cîțiva acizi dicarbonici greu accesibili.

Dăm cîteva exemple:

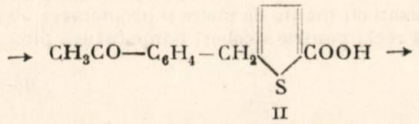
Sinteza acidului (4 — carboxifenil) capronic.

α — benziltiofenul (I) reacționează cu 2 moli de clorură de acetil în prezența $AlCl_3$ în mediu de sulfură de carbon, dînd 5,4 — diacetil — 2 — benziltiofen (II) care se obține sub formă de plăci galbene cu p.t. + 80°C. Acest produs prin oxidare cu NaOBr în soluție de dioxan se transformă în 5,4′ — dicarboxi — 2 — benziltiofen (III) care se prezintă sub formă de prisme incolore cu p.t. 285...286°. Acidul obținut se transformă în acid ω — (4 — carboxifenil) capronic (IV) prin desulfurare în mediu alcalin în prezența nichelului Raney, cu deschiderea ciclului tiofenic.

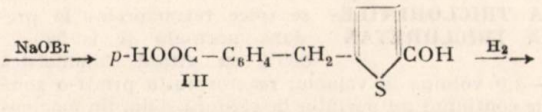
Acidul ω — (4 — carboxifenil) — capronic se cristalizează din acetonă — apă sub formă de ace incolore cu p.t. 203...204°C.



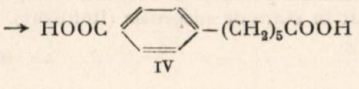
I



II

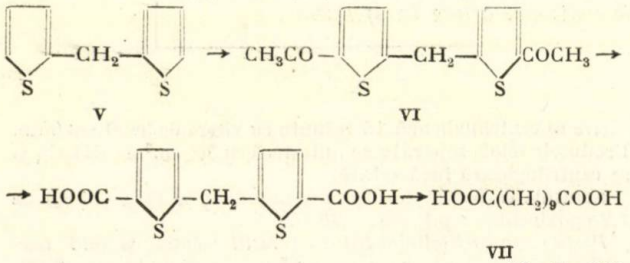


III



IV

Sinteza acidului nonandicarbonic 1,9 : 2,2 — ditienilmetanul V. (p.f. 265...268°) reacţionează cu 2 moli de CH_3COCl în mediul de CS_2 în prezenţa a $AlCl_3$, obţinîndu-se 5,5′ — diacetil —2,2′ — ditienil metan (VI) care prin oxidare cu NaOBr în soluţie de dioxan se transformă în 5,5 — dicarboxi — 2,2′ ditienilmetan. Prin desulfurarea acestui produs se obţine prin deschiderea ciclului tiofenic acid 1,9 — nonandicarbonic (p.t. = 110°) (VII).



V VI

VII

08—2—073

OBŢINEREA MONOGLICERIDEI ACIDULUI RICINOLEIC Pentru obţinerea monogliceridei acidului ricinoleic, acidul ricinoleic (40 g) se pune în reacţie cu glicerina (14,5 g) la 190... 200°C şi la o presiune absolută de 300 mm, timp de 8 ore în prezenţa acidului fosforic (0,25 g) drept catalizator.

Monoglicerida obţinută are o culoare galbenă, gust de ulei de ricin şi nu are miros. Ea este solubilă în alcool, eter, cloroform, acetonă, ester acetic; este insolubilă în eter de petrol. Cu apa formează o emulsie stabilă. Punctul de topire 37,2°C; greutatea specifică 0,99—1,01 la 15°C, indice de saponificare 155—160, indice de iod 70—75.

08—2—074

REDUCEREA NITRODERIVAŢILOR AROMATICI LA AMINE Reducerea nitroderivaţilor aromatici la amine se realizează cu H_2 în prezenţa unor catalizatori compuşi din NiS cu Al_2O_3 activ sau amorf. Acest procedeu se utilizează la transformarea nitrobenzenului în anilină.

08—2—075

TRATAREA HIDROCARBURILOR AROMATICE ALCHILATE CU ACID HIPOCLOROS ÎN FABRICAREA DETERGENŢILOR Pentru îmbunătăţirea culorii, mirosului şi pentru mărirea capacităţii de reacţie a detergenţilor sulfonaţi, formaţi din hidrocarburi aromatice avînd 5—18 atomi de carbon, aceste hidrocarburi sînt tratate înainte de sulfonare cu o soluţie de acid hipocloros sau săruri ale acestuia. Datorită acestei tratări, are loc separarea în 2 straturi a amestecului, ceea ce permite separarea stratului lichid de alchilaţi de stratul apos.

08—2—076

PROCEDEU ŞI APARATURĂ PENTRU PURIFICAREA INDUSTRIALĂ A NAFTALINEI Cristalizarea naftalinei din uleiurile de creozot se realizează prin amestecarea uleiului cu aproximativ un volum egal de apă, la temperatura de 40... 50°C, răcirea lentă a amestecului într-un cazan cu manta de răcire şi prelucrarea ulterioară a masei cu apă rece, pentru a coborî temperatura pînă la 16... 18°C.

08—2—077

PROCEDEU NOU DE OBŢINERE A TRICLORETILENEI DIN TRICLORETAN Pentru obţinerea tricloretilenei se trece tetracloretan la presiune normală şi la 390... 500°C cu viteză volumetrică de 0,05—1,0 volume la volumul reactorului/h printr-o zonă de reacţie conţinînd un purtător de căldură solid, fin măcinat şi inert, menţinut în stare de suspensie (fluidizat).

08—2—078

RECUPERAREA PIRIDINEI ŞI A BAZELOR PIRIDINICE Gaze, vapori sau soluţii apoase care conţin piridină sau compuşi holomogi se tratează cu hidrocarburi clorurate, avînd puncte de fierbere ridicate, ca de exemplu: α-sau β-clornaftalină, policlornaftaline, fenantren sau antracenă clorurată sau amestecuri dintre aceste hidrocarburi clorurate. Bazele sînt reţinute în aceşti compuşi şi pot fi separate prin distilare. Pentru evitarea formării amestecurilor azeotrope, soluţia se usucă înaintea distilării. Tratarea vaporilor care conţin bazele de mai sus are loc în scrubere în contracurent.

08—2—079

Chimie Analitică

EXTRACŢIA CU SOLVENŢI ÎN ANALIZA ANORGANICĂ Cu acetat de amil se pot extrage din soluţiile apoase acidulate cu acid clorhidric, 93,6 % ioni de fier trivalent. Prin această metodă se poate separa fierul de un exces mare de molibden şi staniu şi vanadiu pentavalent; cu ajutorul tributilfosfatului se poate extrage complexul $Fe(CNS)_3$ dintr-o soluţie care conţine ioni de molibden, antimon, uraniu şi staniu. Prezenţa cobaltului, cuprului, cromului şi a zincului deranjează reacţia. Antimoniul trivalent poate fi separat de antimoniul pentavalent prin extracţia soluţiilor acidulate cu eter diizopropilic. Cu eter etilic se pot extrage 68 % arsen trivalent şi 2-4 % arsen pentavalent dintr-o soluţie de acid clorhidric 6 *n*. Cromul poate fi extras dintr-o soluţie, care conţine vanadiu, sub formă de acid percromic albastru, la *p*H = 2, cu acetat de etil, la temperaturi de sub 10°C. Prezenţa fierului, mercurului, titanului, molibdenului şi a nichelului nu deranjează. Plumbul şi bismutul pot fi extraşi cantitativ dintr-o soluţie de iodură de potasiu cu metil izobutil sau cu metil izopropil cetonă, în prezenţă de acid clorhidric 5 %. Niobiul poate fi separat cantitativ de tantal într-o soluţie de acid clorhidric concentrat cu metil-dioctilamină dizolvată în xilen. Ionii de cobalt pot fi separaţi de ionii de fier trivalent sub formă de complex tiocianic, cu un amestec de acetat de amil şi eter etilic, în prezenţa citratului de amoniu, care maschează ionii ferici. Cobaltul poate fi extras apoi din faza organică în proporţie de 93,7 % prin 3 extracţii succesive cu o soluţie dublu molară de hidroxilamină, la un *p*H de 3,5.

08—3—031

DETERMINAREA VOLUMETRICĂ RAPIDĂ A UREEI PRIN OXIDARE S-a constatat că ureea poate fi oxidată în soluţie slab alcalină, cu ajutorul hipocloritului de sodiu, în prezenţa ionilor de Br^-, cu o viteză satisfăcătoare. Pe baza acestei reacţii s-a putut elabora o metodă rapidă de determinare a ureei, cu o exactitate de 1—2 %. Reacţiile au loc în modul următor:

$$3ClO^- + 3Br^- \rightarrow 3BrO^- + 3Cl^-$$

$$3BrO^- + CO(NH_2)_2 \rightarrow 3Br^- + 2H_2O + CO_2 + N_2$$

Deci, reacţia brută poate fi formulată astfel:

$$3ClO^- + CO(NH_2)_2 \rightarrow 3Cl^- + 2H_2O + CO_2 + N_2$$

Pe baza acestei ecuaţii, 1 ml soluţie de hipoclorit 0,1 *n* corespunde unei cantităţi de 1 mg uree.

Titrarea se execută în modul următor: la soluţia de analizat se adaugă în balonul de titrare 2,5—3 g acid boric, 0,1—0,2 g bromură de potasiu şi apoi 10—20 ml apă distilată. Soluţia se încălzeşte la 50...60°C şi i se adaugă sub agitare dintr-o biuretă, soluţie de NaOCl 0,1 *n* în exces. Apoi balonul se pune pe baie de apă şi se agită din cînd în cînd. Exact după 2 minute, după ce s-a adăugat soluţia de hipoclorit, se mai adaugă soluţiei 10 ml hidroxid de sodiu 30 % şi cantitatea echivalentă de soluţie tiosulfat de sodiu 0,1 *n*, corespunzătoare soluţiei de hipoclorit de sodiu aplicat. La soluţia răcită

se adaugă o picătură de indicator (o soluție alcoolică de brazilină 1%) și o picătură de catalizator (o soluție de iodură de potasiu 5%) și apoi se titrează din nou cu soluția 0,1 *n* NaOCl. Cantitatea cunoscută de soluția NaOCl la a doua titrare exprimă cantitatea folosită la oxidarea ureei. Este de remarcat că la o ședere mai îndelungată, prezența ionilor de Br^- cauzează un consum mai ridicat de soluție de NaOCl. De aceea, condițiile titrărilor trebuie să fie strict respectate.

08—3—032

REACTIV PENTRU IDENTIFICAREA TIOLILOR O soluție alcalină de nitrit de amil poate servi la identificarea tiolilor și în special a acidului tioglicolic (folosit în cosmetică pentru prepararea soluțiilor depilatoare și pentru ondulații la rece). Reacția de identificare se execută în modul următor: 5 ml etanol se agită cu 5 ml nitrit de amil; la acest amestec se adaugă 5 ml lichid pentru ondulație la rece, cu un conținut de circa 7,5% acid tioglicolic și atît amoniac soluție, cît este necesar pentru ajustarea *p*H-ului la 9,2—9,5. Se formează o colorație roșie stabilă în absența aerului. Colorația se datorește formării unui tionitrit:

$$C_5H_{11}ONO + HSR \rightarrow C_5H_{11}OH + ONSR$$

Analiza trebuie să fie executată cu grijă, pentru a nu inhala nitritul de amil, care este toxic.

08—3—033

COMPLEXONI NOI Au fost sintetizați 2 noi complexoni, și anume: acidul hexametilendiamintetraacetic și sarea disodică a acidului benzhidroxilaminodiacetic, avînd formula $C_{14}H_{24}N_2O_8$, respectiv $C_{17}H_{15}O_4NNa_2$. Ambele substanțe sînt pulbere cristaline albe, solubile în apă. Ele formează cu anumiți cationi săruri complexe stabile,. Posibilitatea de întrebuințare a acestor doi acizi în analize chimice este în studiu.

08—3—034

DETERMINAREA OXIDULUI DE ETILENĂ ÎN AMESTECURI DE GAZE O determinare rapidă a oxidului de etilenă poate fi executată în prezența cantităților mari de bioxid de carbon. In acest scop, amestecul de gaze trece printr-un aparat special, cu o viteză de 3—5 1/h. Oxidul de etilenă este absorbit în acid sulfuric 10% și se transformă cantitativ în etilenglicol. Acesta se oxidează cu ajutorul unui exces de bicromat de potasiu, iar excesul de $K_2Cr_2O_7$ se retitrează indirect cu o soluție de tiosulfat de sodiu.

08—3—035

DETERMINAREA POTASIULUI PRIN TITRARE ÎN SOLUȚII NEAPOASE La o soluție care conține 3—15 mg potasiu se adaogă circa 50 ml apă și 0,5 ml acid clorhidric concentrat și apoi 10 ml soluție de tetrafenilborat de sodiu, NaB $(C_6H_5)_4$, 1,2%. Soluția se agită cu 0,5 g Al_2O_3 liber de alcali. După 5 minute se filtrează și precipitatul se spală cu apă la care s-a adăugat o cantitate mică de soluție de reactiv. Precipitatul se dizolvă în acetonă anhidră la care s-a adăugat 10% acid acetic. Soluția se fierbe pentru eliminarea apei și apoi se titrează la cald, în prezența cristalvioletului, care servește ca indicator, cu o soluție standard de acid percloric (0,6 ml acid percloric 70% dizolvat în 200 ml acid acetic glacial și 3 ml anhidridă acetică).

08—3—036

DOZAREA COLORIMETRICA A DISULFURAMULUI Disulfura de tetraetil tiuram

$$(C_2H_5)_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}N(C_2H_5)_2$$

produs folosit în tratamentul alcoolismului, reacționează cu cuprul metalic în diferiți solvenți, soluția colorîndu-se în galben, cu absorbția maximă în 434 mμ. Se pare că această reacție este specifică substanțelor cu gruparea

$$\rangle N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-N\langle$$

Culoarea se developează treptat, reacția poate fi utilizată pentru dozarea colorimetrică.

Reacția se face în soluțiile: acetonică, metanolică sau în ciclohexan, timpul de contact este de 24 ore în ciclohexan; în acetonă și cloroform, 7 ore.

Modul de lucru. Curba de etalonare se face cu o soluție de 1 mg de substanță dizolvată în acetonă sau metanol; această soluție se diluează în raport de 2/10, 4/10, 5/10, etc, obținînd concentrațiile de 200 pînă la 1000γ în 100 cm^3.

Din aceste soluții se iau cîte 10 cm^3 la care se adaugă circa 0,45 g așchii de cupru, tratate cu HNO_3 și spălate cu apă, alcool și eter. Se lasă în repaos 7 ore la temperatura laboratorului, agitînd din timp în timp. Viteza de reacție nu este întotdeauna aceeași. Se recomandă de a efectua două sau trei măsurări la sfîrșitul reacției. Se urmărește astfel schimbarea de culoare în vecinătatea maximului de extincție.

Absorbția de lumină se măsoară cu electrofotometrul P. Meunier, Jobin și Yvon, folosind filtrul de lumină nr. 43 de culoare albastră.

Cu substanța de analizat se procedează la fel.

08—3—037

ANALIZĂ PRIN TITRAREA POTENȚIOMETRICĂ AUTOMATĂ A FOSFAȚILOR SOLUBILI Cu ajutorul acestei metode se pot determina ortofosfații și polifosfații condensați, cu catene liniare, inclusiv pirofosfații și trifosfații. Metoda se bazează pe faptul că polifosfații liniari conțin două feluri de grupe acide, și anume: grupele hidroxilice la începutul și sfîrșitul catenei sînt slab acide, iar celelalte sînt pronunțat acide. De aceea, prin titrare în intervalul de *pH* 4,5—9,0 se poate determina suma ortofosfaților și a grupelor finale, care sînt slab disociate. După hidroliza totală se determină prin titrare conținutul total în P_2O_5. Al treilea hidrogen al acidului ortofosforic, care în mod normal nu poate fi titrat, poate fi determinat dacă se introduce un cation care precipită acesta sub forma unei sări neutre. Astfel prin trei titrări se pot determina amestecurile de orto și polifosfați, inclusiv pirofosfați.

La executarea analizei, probele pot conține electroliți tari și compuși nedisociabili, nu însă anioni slabi disociabili. Pentru prima titrare se diluează cu apă, la 100—150 ml o probă care conține 0,5—0,75 g substanță. *p*H-ul inițial trebuie să fie cunoscut, pentru a putea determina conținutul în Na_2O, H_2O și P_2O_5. Intîi se scade *p*H-ul soluției la circa 3,0 cu un adaos de acid clorhidric *n* și apoi se titrează potențiometric cu o soluție de NaOH, 0,1—0,15 *n*, liber de carbonat, peste punctul lui final, respectiv pînă la a doua maximă a curbei, pînă la *p*H = circa 9,5. Soluția de NaOH consumată între cele două maxime corespunde grupelor slab acide. Exactitatea determinării este de 0,5%.

Pentru a doua titrare care se execută în același vas, se adaugă din nou soluția HCl *n* pînă la obținerea *p*H-lui 3,0 și se titrează cu NaOH peste prima maximă, pînă la *p*H = 4,5. Apoi se adaugă la soluție 50 ml soluție de azotat de argint *n* și se titrează mai departe încet pînă la punctul final, la *p*H = circa 5,0. Dacă cel puțin o treime a P_2O_5 este prezent în soluția de ortofosfat, atunci soluția de azotat de argint poate fi adăugată direct la soluție cu un *p*H > 9,5 și *p*H-ul scade prin aceasta la 3,0. Exactitatea determinării este de circa 5%.

A treia titrare se execută în modul următor: aceeași cantitate de soluție care a fost folosită la prima titrare se diluează la 100 ml, se adaugă 6 ml acid clorhidric 6 *n* se fierbe sub reflux timp de 8 ore, se introduce în vasul de titrare și se ajustează *p*H-ul la 3,0 cu ajutorul unei soluții de NaOH 6*n*. Se execută apoi titrarea exact așa cum s-a procedat la prima titrare.

Dacă la a doua titrare nu s-au găsit ortofosfați, însă la prima titrare s-a consumat o cantitate mult mai mare de NaOH decît la a treia titrare, aceasta înseamnă că soluția

conţine fie polifosfaţi liniari cu catene lungi, fie că sînt prezenţi metafosfaţi cu inele în molecula lor.

Pentru determinarea lungimii medii a catenelor — în absenţa metafosfaţilor — se dizolvă 5—50 g fosfat în 100 —250 ml apă şi se titrează o parte alicotă aşa cum s-a procedat la prima titrare, iar 10 ml se titrează aşa cum s-a executat la a treia titrare.

Rezultatele se calculează în modul următor:

A = ml NaOH consumaţi la prima titrare între cele două maxime ale curbei de titrare; A_h = ml NaOH consumaţi la a treia titrare între cele două maxime; D = ml NaOH consumaţi la titrarea de la pH-ul iniţial pînă la punctul final de pH = circa 9,5; E = ml NaOH consumaţi la titrarea probei soluţiei de la prima maximă a curbei pînă la pH-ul iniţial (dacă $pH > 4,5$); E' = ml NaOH consumaţi pentru titrarea probei de la pH-ul iniţial (dacă pH-ul $< 4,5$ (pînă la prima maximă a curbei; N = normalitatea soluţiei de NaOH; S = ml NaOH consumaţi la a doua titrare de la prima maximă de pH = 4,5 pînă la punctul final de pH = 5 înaintea adăugării azotatului de argint; W = cantitatea alicotă a probei.

Cantitatea totală de P_2O_5, după % în greutate $= 7,1 \frac{A_h N}{W}$;

Ortofosfat % din P_2O_5 total $= 100 \frac{S}{A_h}$;

Grupe finale (slab acide) în % din P_2O_5 total $= 100 \frac{A - S}{A_h}$;

Grupe de catene (pronunţat acide) în % din P_2O_5 total $= 100 \frac{A_h - A - S}{A_h}$;

Orto fosfaţi, exprimaţi în P_2O_5 în % după greutate $= 7,1 \frac{S \cdot N}{W}$;

Apa de constituţie în % după greutate $= 0,901 \frac{(S + D)N}{W}$;

Na_2O în % după greutate, dacă pH-ul original $> 4,5 = 3,10 \frac{(A_h + E)N}{W}$;

Na_2O în % după greutate, dacă pH-ul original $< 4,5 = 3,10 \frac{(A_h - E)N}{W}$.

Lungimea medie a catenelor polifosfaţilor în absenţa ortofosfaţilor sau a metafosfaţilor cu structură inelară $= \frac{2A_h}{A}$.

08—3—038

Agrochimie

GRANULAREA SUPERFOSFATULUI

Se descriu diferite procedee de granulare a superfosfatului. S-a cercetat influenţa unei serii de factori asupra procesului de granulare a superfosfaţilor, rezultaţi dintr-un amestec de fosforit marocan şi apatită în proporţiile de 10 : 1 şi 1 : 2. Amestecarea în tambure rotative s-a efectuat pînă cînd 50% din granule atingeau mărimi de 2—4 mm. S-a stabilit că umiditatea fosfatului înainte de granulare este invers proporţională cu conţinutul de umiditate şi de aciditate liberă în superfosfat.

08—7—006

ÎNGRĂŞĂMÎNT DIN PRODUSELE DE CONDENSARE A LIGNINEI

Lignina obţinută sub formă de turtă de filtru de la hidroliza acidă a lemnului se condenseză cu uree şi formaldehidă la temperatura de 30...90°C. Proporţia molară între uree şi formaldehidă variază între 0,97—2,15. Prin mărirea proporţiei creşte solubilitatea azotului. Se obţine un produs de circa 20% azot asimilabil care se solubilizează încet.

08—7—007

ESTERII ACIDULUI 2-METIL-4-CLOR FENOXIACETIC CU ALCOOL TETRAHIDROFURFURILIC

Aceşti esteri pot fi utilizaţi ca herbicide selective şi pot fi aplicaţi prin stropire sub formă de emulsii cu diverşi emulgatori sau detergenţi.

200,5 g 2-metil-4-clor fenoxiacetic, 100 g alcool tetrahidrofurfurilic, 1 g acid p-toluen sulfonic şi 100 ml benzen se încălzesc sub reflux şi sub agitare timp de 3 ore. Refrigerentul este prevăzut cu un dispozitiv automat de separare a apei. Se separă 18 ml apă. Se elimină apoi compuşii cu p. f. sub 150 °C prin distilare. Din reziduu se obţin prin purificare aceşti esteri sub forma unui lichid vîscos incolor sau slab galben. $D_{27} = 1,2155$; p. f. 179...181°C, $n_D^{22} = 1,5271$.

08—7—008

COMPUŞI FENOXICLORURAŢI

Prin clorurarea anisolului sau a anisolului clorurat se obţin compuşi fenoxi care pot fi transformaţi uşor în nitrilii acizilor fenoxi acetici clorurați. Aceşti nitrili pot fi apoi transformaţi în acizii sau esterii respectivi care servesc drept hormoni regulatori de creştere, respectiv drept herbicide selective.

Anisolul se clorurează întîi la 100°C şi apoi în prezenţa pentaclorurii de fosfor la 190...200°C. Produsul de clorurare se tratează într-o soluţie apoasă de acetonă de cianură de potasiu şi se obţine nitrilul acidului 2,4-diclor-fenoxiacetic: $Cl_2C_6H_3.OCH_2CN$, p.f. = 121...125°C, p.t. = 54...55°C. Prin saponificarea acestui compus se obţine un randament de 60% acid 2,4-diclor-fenoxiacetic (p.t. = 140...142°C). Prin clorurarea 2,4-dicloranisolului, $Cl_2C_6H_3OCH_3$, la 195...200°C se formează compusul $Cl_2C_6H_3OCH_2Cl$, iar din 4-cloranisol se poate obţine la clorurare în prezenţa pentaclorurii de fosfor: $ClC_6H_4OCH_2Cl$.

La transformarea produşilor clorurați din grupa metoxi în nitrili este neapărat necesară folosirea unui solvent cetonic, care conţine cantităţi destul de mari de apă, pentru dizolvarea cianurii de potasiu, deoarece numai în acest fel se obţin randamente optime.

08—7—009

UN NOU FUNGICID

Un sulfat dublu de cupru şi hidrazină, avînd probabil formula chimică: $CuSO_4(N_2H_4)_2 \cdot H_2SO_4$ a fost pus în comerţ sub formă de pulbere fină de culoare albastră. Acest compus acţionează ca fungicid fără a fi toxic într-o măsură mare contra plantelor. Din cauza lipsei de experienţă, nu este însă permisă folosirea acestui preparat la plante, care servesc drept hrană pentru om.

05 7—010

AMESTECURI DE INSECTOFUNGICIDE ŞI INGRĂŞĂMINTE.

In ultimul timp se utilizează cantităţi însemnate de amestecuri de îngrăşăminte şi insectofungicide. Aceste amestecuri se obţin adăugînd îngrăşămintelor ce conţin două sau mai multe elemente nutritive, cantităţi de insectofungicide. Amestecurile se utilizează în regiunile infestate.

Substanţele insectofuncgicide adăugate îngrăşămintelor sînt:

DDT, aldrin, clordan, iar în cantităţi mai mici arsenicalele BHC, dieldrin, heptaclor, toxofer. Herbicidul 2-4 D este cel mai utilizat. Cantităţile de insectofungicide adăugate îngrăşămintelor sînt relativ mari faţă de microelemente.

S-au făcut încercări de adăugare a insectofungicildelor în soluţii de îngrăşămînt, dar în cea mai mare parte s-au utilizat amestecuri solide de îngrăşămînt şi insecto-fungicide.

Utilizarea acestor amestecuri este încă discutată deoarece prezintă o serie de riscuri, atît în fabricaţie, cît şi în utilizare, din cauza toxicităţii. Dificultăţi în privinţa fabricaţiei prezintă controlul analitic, care nu este pus la punct.

Cu toate dificultăţi.e arătate s-a studiat utilizarea acestor amestecuri pe o perioadă de 4 ani şi s-a constatat că nu au fost atacate organismele solului.

In acest domeniu se continuă studii, atît în privinţa fabricaţiei, cît şi a utilizării.

05—7—011

CERCETARILE ASUPRA COMPUȘILOR FENOLICI DIN PĂIOASE

La cercetarea cauzelor oboselii solului și a influențării reciproce a plantelor superioare, s-a pus problema dacă substanțele organice cu o activitate fiziologică, formate în plante, au vreo legătură cu aceste fenomene. Cercetările au arătat că, paiele și solul în care au fost cultivate păioase, conțin substanțe inhibitoare, solubile în apă, cu un efect evident asupra dezvoltării rădăcinii grîului.

Prin extragerea paielor de diferite origini, cu apă distilată și prin cromatografiere pe hîrtie, s-a putut identifica prezența unor substanțe fenolice. Dintre aceste substanțe s-a identificat cu siguranță acidul *p*-oxibenzoic și acidul *p*-oxicinamilic. Prezența acestor compuși a fost descoperită în rădăcinile păioaselor.

Cu toate că cercetările încă nu sînt terminate asupra activității fiziologice ale acestor substanțe, s-a putut constata o inhibare accentuată a creșterii rădăcinilor de grîu și de secară, la concentrații de 10^{-5} g/m³.

08—7—012

Macromolecule

SOLVENȚI PENTRU CELULOZĂ

Un compus complex al fierului cu acidul tartric, avînd formula chimică $[(C_4H_3O_6)_3Fe]Na_6$ dizolvă celuloza în anumite concentrații în mediu apos, în prezența unui exces de alcali. Soluția poate fi preparată, fie prin izolarea sării complexe pure și dizolvarea acesteia într-o soluție de hidroxid de sodiu, fie prin izolarea acidului tartrato-feric insolubil în apă $(C_4H_3O_6Fe)H_6$ și dizolvarea lui într-o cantitate calculată de hidrogen tartrat de sodiu și hidroxid de sodiu.

Soluția sării complexe are o culoare verde. Soluțiile de celuloză obținute cu acest solvent pot fi folosite avantajos la măsurarea viscozității, respectiv a gradului de polimerizare, deoarece spre deosebire de soluțiile de cuproxam ele nu sînt sensibile la oxigenul din aer.

08—1—017

SCHIMBĂTORI DE IONI SINTETICI

Rășini schimbătoare de anioni pot fi obținute prin sulfonarea polimerilor etilenici alifatici. In acest scop se încălzește un amestec constînd dintr-o parte alcool polivinilic și 8 părți acid sulfuric concentrat la 200...250°C timp de 8 ore. După răcire și spălare rezultă o rășină neagră care poate absorbi 9% oxid de calciu.

In mod similar se pot obține schimbători de cationi din polivinil etileter, acroleină polimerizată, poliacrilat de metil, polimetacrilat de metil și dintr-un copolimer obținut din părți egale de acetat de alil și anhidridă maleică. Absorbțiile de CaO ale acestor produse variază între 6—9,3%.

08—1—018

IDENTIFICAREA CLORURII DE POLIVINILIDEN ȘI A COPOLIMERILOR CARE CONȚIN CLORURĂ DE POLIVINILIDEN.

1—2 mg din materialul fin divizat se dizolvă în 1 ml piridină proaspăt distilată, eventual prin încălzire. La soluție se adaugă, după răcire, 0,5 ml soluție saturată metanolică de hidroxid de potasiu. In prezența clorurii de poliviniliden se formează o coloratie sau un precipitat maro-negru.

S-a găsit reacție pozitivă la copolimerii clorurii de poliviniliden cu următorii compuși: acetat de vinil, nitril acrilic, acrilat de metil, metacrilat de metil, stiren, polietilenă, stearat de vinil, izobutenă, diclorpropan, clorură de alil, 1-cianciclohexan și clorură de vinil.

Această metodă poate fi folosită la analiză pe suprafața unui obiect, sau unei pelicule în modul următor:

Se pune o picătură de piridină, urmată de o picătură de soluție concentrată metanolică de hidroxid de potasiu pe suprafața de examinat. Apariția unei colorații maro-neagră într-un interval de 30 secunde, indică prezența clorurii de poliviniliden.

08—4 - 019

FABRICAREA POLIETILENEI LA PRESIUNEA NORMALĂ ȘI PROPRIETĂȚILE EI.

Polietilena, care este o masă plastică foarte importantă, a fost fabricată pînă în prezent cu ajutorul unui procedeu, la care s-a lucrat la presiuni de 1—2000 at, la temperaturi de 200°C, în prezența cantităților foarte mici de oxigen, care servește drept catalizator de polimerizare. Adaosul de oxigen nu poate fi mai mare de circa 0,2% din cauza pericolului de explozie.

In momentul cînd oxigenul adăugat a fost consumat, reacția se oprește. De aceea, conversiunea etilenei este limitată și trebuie să se lucreze cu recirculare. Greutatea moleculară a polietilenei fabricate după această metodă variază între 10—50 000. Fabricarea polietilenei cu greutate moleculară mai mare este nerentabilă din cauza conversiunii prea reduse.

Față de acest procedeu vechi s-a elaborat o nouă metodă de fabricare a polietilenei, care lucrează la presiune normală cu conversiuni 100% într-o singură operație, la temperaturi relativ scăzute. S-au putut obține mase plastice cu greutăți moleculare între 10 000 și 3 000 000.

La polimerizarea etilenei se întrebuințează drept catalizatr trietil aluminiu cu un adaos de promotor (co-catalizator). Drept promotor se pot întrebuința compușii elementelor de tranziție din grupele 4,5 și 6 ale sistemului periodic, inclusiv cei ai uraniului și ai toriului. Promotorii cei mai eficaci au fost combinațiile zirconiului, ca de exemplu acetil-acetonat de zirconiu, în cantități de circa 1%.

Polimerizarea se execută în modul cel mai simplu în prezența unor solvenți. In acest caz polietilena se obține sub formă de pulbere, ușor filtrabilă. Catalizatorul se dizolvă în solvent și apoi se începe cu introducerea etilenei în masa de reacție la temperatura camerei. In măsura introducerii crește și temperatura repede pînă la 70°C, cînd se începe răcirea prin suflare cu aer rece. Viteza de absorbție merge pînă la 200 l etilenă/oră și 1 soluție. Adsorbția este practic completă. După un timp de 1—1 $^1/_2$ oră, consistența masei de reacție este așa de densă că nu se mai poate agita. Catalizatorul se poate elimina din polietilena formată, prin spălare cu un alcool uscat. Probabil se formează alcoolați de aluminiu și esterii acidului titanic, ambii ușor solubili în alcool.

Polietitilena obținută conține circa 0,01% cenușă. Metoda de laborator a fost transpusă fără nici o dificultate în practica industrială. Singura problemă a fost eliminarea căldurii de reacție. Din acest motiv se recomandă introducerea etilenei în masa de reacție la presiuni mult sub o atmosferă.

Din examinarea polietilenei obținute prin metoda descrisă, prin spectroscopie în infraroșu, s-a putut constata că aceasta spre deosebire de polietilena fabricată la presiuni înalte, are o moleculă liniară, practic neramificată.

Primele produse obținute au avut o greutate moleculară de circa 300 000. Prin modificările neînsemnate ale condițiilor de reacție, greutatea oleculară a polietilenei poate fi variată în limite largi, după nevoie.

Din cauza lipsei aproape complete a ramificațiilor în catena moleculară a polietilenei obținută la presiune normală, aceasta are o tendință foarte pronunțată de cristalizare și are o structură sferolitică. Prin analiza röntgenografică s-a putut constata că circa 65—85% al polietilenei este cristalină, mărimea cristalitilor fiind de 200—350 Å. Gradul de cristalizare poate fi determinat, de asemenea, prin măsurarea densității, care poate să atingă pînă la 0,98.

In privința proprietăților mecanice se poate afirma că la produsele macromoleculare care au o structură cristalină, rezistența mecanică se datorează cristalitilor, iar elasticitatea și flexibilitatea este cauzată de fazele intermediare amorfe,

care funcţionează ca lubrifianţi între cristalite. Polietilena obţinută prin polimerizare la presiune normală are o rezistenţă la tracţiune de pînă la 400 kg/cm², pe lîngă o alungire de rupere mare.

Modulul de elasticitate variază după greutatea specifică între 5 500—11 000 kg/cm², faţă de circa 2 500 kg/cm² cît are polietilena fabricată la presiuni mari. Din cauza structurii cristaline, polietilena fabricată la temperatură normală are puncte de înmuiere între 124...133°C. Coeficientul de dilatare liniară între 20...70°C este de $15{,}5.10^{-5}$ °C^{-1}. Contracţiunile de volum la răcire de la 150°C la 30°C se cifrează la 15,5—16%. In privinţa menţinerii formei la cald, polietilena fabricată la presiunea normală este superioară celei produse la presiuni mari. Cea din urmă are un punct Vicat în general sub 30°C, pe cînd prima are punctul Vicat între 60...100°C.

Din punct de vedere chimic, cele două feluri de polietilene se comportă la fel. Ele sînt rezistente faţă de acizi (chiar şi HCl) şi baze şi sînt atacate numai de acizi oxidanţi concentraţi şi de halogeni. In privinţa umflării în solvenţi organici şi a difuziunii gazelor, produsul fabricat la presiune normală este mai bun. Din cauza structurii cristaline, polietilena produsă la presiune normală este mai opacă şi obţinerea obiectelor transparente este mai dificilă. Proprietăţile elastice sînt la ambele produse aproape identice.

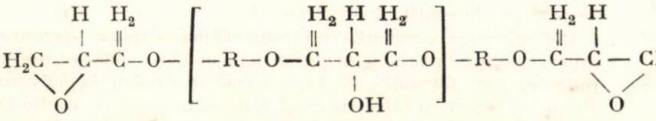
Din punct de vedere al utilizării, polietilena fabricată la presiune normală arată în anumite domenii avantaje faţă de produsul fabricat după metoda veche.

05—8—020

UNELE ASPECTE ALE CHIMIEI RĂŞINILOR EPOXIDICE

Răşinile epoxilice sînt produsele de condensare ale monosau polifenolilor cu epiclorhidrină. Prin variaţia condiţiilor de reacţie şi a componenţilor se pot obţine produse cu cele mai diverse proprietăţi şi greutăţi moleculare.

Structura răşinilor epoxilice obţinute din fenoli bivalenţi şi epiclorhidrină poate fi reprezentată schematic şi idealizată în modul următor:

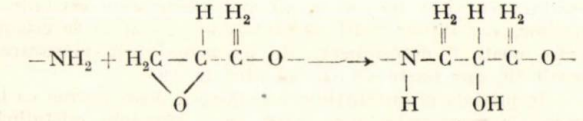


Desigur, că la condensarea fenolilor au loc şi reacţii secundare, ca de exemplu hidroliza parţială a grupelor epoxilice, apariţia grupelor fenolice libere la sfîrşitul catenei şi eventuale alte reacţii necunoscute.

Drept component fenolic se întrebuinţează mai ales, difenilolpropan, însă în literatură sînt descrise şi alte materii prime fenolice.

Dezvoltarea rapidă a chimiei răşinilor epoxilice se datorează în primul rînd proprietăţilor foarte avantajoase pe care le au, ca de exemplu flexibilitatea excelentă, aderenţă mare şi o rezistenţă chimică bună. Din cauza acestor proprietăţi răşinile epoxilice sînt folosite pentru articole presate sau laminate, ca adezivi şi ca vopsele şi lacuri. Grupele reactive ale răşinii pot fi întrebuinţate în cursul prelucrării în mai mult feluri. Reacţiile cele mai frecvente sînt: esterificarea grupelor hidroxilice şi epoxilice, polimerizarea prin intermediul grupelor epoxilice reactive şi formarea reţelelor spaţiale cu ajutorul compuşilor care reacţionează concomitent cu grupele epoxilice iş hidroxilice.

La folosirea răşinilor epoxilice pentru lacuri, care se întăresc la rece, se adaugă la răşina dizolvată într-un amestec de solvenţi o cantitate mică de etildendiamină sau dietilentriamină. Formarea reţelelor spaţiale în peliculă are loc mai ales prin reacţia grupelor epoxilice cu grupele NH_2 sau NH conform schemei:



Atît cantităţi prea mici, cît şi cantităţi prea mari de amine cauzează o formare insuficientă de reţele spaţiale, deoarece în primul caz, rămîn prea multe grupe epoxilice nereacţionate, iar în al doilea caz reacţionează numai o parte a hidrogenului din amine cu grupele epoxilice.

In practică, nu se poate atinge niciodată o formare completă a reţelei spaţiale şi pentru obţinerea unui efect optim trebuie să fie întrebuinţat un mic exces de amine. Trebuie să fie însă remarcat faptul că se crede că grupele aminice şi iminice libere influenţează în mod nefavorabil rezistenţa la apă. De aceea, nu se poate obţine o peliculă care are o rezistenţă optimă în acelaşi timp, atît faţă de apă cît şi faţă de solvenţii organici, dat fiind că rezistenţa maximă faţă de solvent depinde în primul rînd de formarea reţelei spaţiale cît mai perfecte.

Viteza de întărire a peliculei depinde în special de doi factori şi anume, de cantitatea poliaminei utilizate şi de temperatură. Din cauza folosirii aminelor drept agenţi de condensare, folosirea esterilor drept solvent este imposibilă pentru astfel de lacuri. Aminele reacţionează cu esterii prin formarea amidelor acizilor respectivi şi astfel se pierd pentru reacţie.

Pentru obţinerea lacurilor sicative, grupele epoxilice alcoolice trebuie să fie esterificate cu uleiuri sicative, ca ulei de in, de soia, de ricin etc. Uscarea se accelerează cu ajutorul unui sicativ. Deoarece, uscarea, respecitiv polimerizarea răşinii are loc prin grupele nesaturate ale acizilor graşi sînt necesare pentru esterificare cantităţi importante de acizi. O esterificare completă, trebuie să fie însă evitată, deoarece aceasta nu se poate realiza decît cu un exces mare de acizi graşi, care ar putea cauza un indice de aciditate prea ridicat. Acesta din urmă influenţează în mod nefavorabil calitatea peliculei.

Pentru lacuri care urmează să fie întărite printr-un tratament termic în cuptoare, se întrebuinţează o răşină epoxilică nemodificată, sau o răşină epoxilică în care numai o mică parte a grupelor epoxilice sau hidroxilice este esterificată cu un acid gras saturat sau nesaturat. Această răşină se amestecă în soluţie cu o anumită cantitate de răşină specială, uree-formaldehidică, melanină formaldehidică sau fenol-formaldehidică. Pelicula se întăreşte la o temperatură de 140...220°C.

Reacţiile chimice care au loc la întărirea acestor lacuri sînt foarte puţin cunoscute. Se presupune că moleculele de răşini uree-formaldehidice, respectiv melamină-formaldehidice, reacţonează pe de-o parte între ele, pe de altă parte prin grupele metilolice cu răşină epoxilică. Se crede că aceste reacţii cauzează formarea reţelelor spaţiale.

In ceea ce priveşte răşinile fenolformaldehidice folosite cu răşinile epoxilice, acestea sînt de tipul rezolic şi conţin pe lîngă grupele fenolice libere şi grupe metilolice libere şi esterificate cu butanol. Se crede că formarea reţelei spaţiale se realizează aici, prin condensarea răşinilor fenolformaldehidice între ele, prin intermediul grupelor metilolice libere sau esterificate, cum şi într-o măsură mai mică, prin reacţia grupelor metilolice neesterificate cu grupele hidroxilice sau fenolice ale răşinii epoxilice. O răşină fenolformalidehidică utilizată împreună cu răşini epoxilice se obţine, de exemplu, prin condensarea fenolului cu formaldehide, în prezenţa amoniacului. Se lucrează astfel ca să se obţină un produs cu o greutate moleculară de circa 340, care conţine în moleculă în medie 2,8 grupe fenolice şi 0,5 grupe metilolice.

Un alt tip de răşină fenol-formaldehidică pentru această combinaţie se prepară prin reacţia difenilpropanului cu formaldehidă. Se formează un compus tetrametilolic, care apoi se esterifică cu butanol. In timpul esterificării are loc într-o oarecare măsură o condensare. Răşina obţinută conţine în medie în moleculă 3,3 grupe fenolice şi o grupă metilolică liberă, avînd o greutate moleculară de circa 640.

In general, se combină 30 părţi dintr-o răşină fenolică cu 70 părţi de răşină epoxilică. Trebuie însă menţionat că la combinaţiile de acest fel se ivesc cîteodată dificultăţi în privinţa capacităţii de formare a peliculei la lacuri, care se întăresc printr-un tratament termic.

08—4—021

Biochimie și medicamente

PREPARAREA CETONELOR AROMATICE Cetonele aromatice, care se utilizează ca produse intermediare la prepararea medicamentelor, pot fi obținute prin condensarea hidrocarburilor aromatice cu acizi aromatici, în prezența oxiclorurii de fosfor.

De exemplu, 4-benzoil-toluen se prepară astfel: un amestec de 200 cm³ de toluen proaspăt distilat, 60 g de acid benzoic și 45 cm³ oxiclorură de fosfor se refluxează 6 ore la temperatura de 113°C; se degajă HCl. Apoi se distilă sub presiune redusă pentru îndepărtarea toluenului neintrat în reacție. Restul se tratează cu apă (de zece ori volumul reziduului) și se extrage cu eter. Soluția eterică se spală cu o soluție de sodă 2 *n*, apoi cu apă, se usucă cu Na_2SO_4. Se evaporă eterul și se fracționează; se obțin 40 g 4-benzol-toluen cu p.t. = 58...69°C p.f.$_2$ 136...138°C.

$$CH_3-C_6H_5 + C_6H_5COOH + POCl_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow p-CH_3C_6H_4COC_6H_5 + H_3PO_4 + HCl$$

Analog au fost obținuți:
(4-clor-fenil)-*p*-tolil cetonă—p.t. 117...119°C Rand. 63%
(2-clor-fenil)-*p*-tolil-cetonă-p.t. 98...100°C Rand. 56%
(2-brom-fenil)-*p*-tolil-cetonă-p.t. 92...94°C Rand. 55%
(4-nitro-fenil)-tolil-cetonă p.t. 123...125°C Rand. 50%

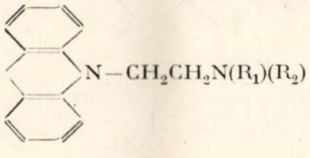
08—5—032

PREPARAREA *p*-AMINO-SALICILAȚILOR DE BAZE ANTIHISTAMINICE Bazele antihistaminice se utilizează în medicină sub formă de săruri cu acizi minerali. S-a constatat că *p*-amino-salicilații de baze antihistaminice au activitate antihistaminică mai mare decît bazele antihistaminice libere sau sărurile lor cu acizi anorganici. Mărirea activității antihistaminice se poate explica prin acțiunea sinergetică a acidului amino-salicilic.

Aceste produse se obțin prin reacții de dublu schimb între cantități echimoleculare de *p*-amino-salicilați de metale alcaline sau alicalino-teroase și sărurile acizilor anorganici cu următoarele baze antihistaminice:

$$C_6H_5(R_3)CH-CH_2-CH_2N(R_2)$$

și



unde R_1 și R_2 — metil, R_3 — piridil sau tiazolil, —N (R_1) (R_2) — poate fi și pirolidil.

08—5—033

PREPARAREA *6*-MERCAPTOPURINEI Acest compus care are proprietăți cancerostatice poate fi preparat fie din 6-hidroxipurină, prin schimbarea grupei OH cu o grupă mercapto, fie prin ciclizarea 4-amino-5-formamido-6-hidroxipirimidinei și transformarea concomitentă a grupei hidroxi în grupa mercapto. Prin încălzirea unei cantități de 18,5 g 4-amino- 5-formamido-6-hidroxipirimidinei cu 80 g pentasulfură de fosfor, în 1,2,3,4-tetralină la 200°C timp de 8 ore și apoi prin spălarea și ajustarea *p*H-ului la 5,0 cu amoniac soluție, se obțin 12 g hidrat de 6-mercaptopurină sub forma unor cristale de culoare galben închisă.

08—5—034

STRUCTURA CHIMICĂ A INSULINEI. In molecula insulinei se găsesc 17 aminoacizi diferiți fiecare fiind prezent în moleculă de 1—6 ori. Molecula insulinei constă în total din 48 resturi de aminoacizi. Formula brută a insulinei este: $C_{254}H_{377}O_{75}N_{65}S_6$, greutatea moleculară fiind 5733,5. Se crede că molecula constă din două catene liniare care sînt împreunate într-un inel prin atomii de sulf a doi radicali de cistină. Dintre aminoacizii care constituie molecula insulinei, lipsesc complet tritofanul și metionina. Sînt prezenți cîte un radical de arginină, izoleucină, lizină, prolină și treomină, doi radicali de histidină, cîte trei radicali de acid asparagic, alanină, cistină, glutamină, fenilalanină și serină, cîte patru radicali de acid glutamic, glicină și tirozină, cinci radicali de valină și 6 radicali de leucină.

08—5—035

PREPARAREA ȘI PROPRIETĂȚILE ALICINEI S-a elaborat un procedeu simplu pentru prepararea alicinei. Usturoiul măcinat se înmoaie peste noapte într-o cantitate dublă de apă. Soluția se decantează și se extrage întîi cu 80 ml $CHCl_3$/1 apă iar apoi din nou cu 30 ml. Extractul cloroformic se usucă cu sulfat de sodiu calcinat, se filtrează și cloroformul se evaporă în vid. Alicina rezultată este eficace contra diverselor bacterii patogene grampozitive și gramnegative la o diluție de 1 : 20 000.

08—5—036

TETRACICLINA ȘI TETRACICLINE SUBSTITUITE Pentru îmbunătățirea randamentelor la fermentarea substanțelor antibiotice de tipul tetraciclinei se adaugă le mediul de fermentare acizi polihidrobenzoici hidroxilați. De exemplu, la 100 ml dintr-un mediu conținînd 3% zaharoză, 2% extract de porumb, 0,2% $(NH_4)_2SO_4$, 0,625% $CaCO_3$, 0,5% NaBr iar restul apă distilată, se adaugă 0,1 respectiv 0,5% acid *D*-(—) -chinic. După sterilizare și răcire mediul a fost inoculat cu Streptomices viridifaciens. După terminarea fermentației (116 ore la 28°C) conținutul în tetraciclină a fost determinat prin încercări biologice. S-a putut constata că față de probele martor, mediile care au conținut acid chinic au avut o creștere de randament de circa 200% la probe cu un adaos de 0,1% și un spor de mai mult de 300% la un adaos de 0,5% de acid chinic.

Acizii shikimic, 5-dehidrochinoic, 5-dehidroshikimic și sărurile lor pot servi, de asemenea, drept precursori ai tetraciclinei.

08—5—037

DERIVAȚI SULFONAMIDICI Prin condensarea *p*-aminobenzen-sulfamidoureei cu formaldehidă în mediu acid se obțin compuși care pot fi folosiți în special contra microorganismelor intestinale.

Se dizolvă 20 g *p*-aminobenzen-sulfamidouree în 200 ml apă, se adaugă 25 ml acid clorhidric concentrat și 10 ml soluție de formaldehidă 40%. După separare și spălare rezultă o substanță albă, insolubilă în apă, avînd p.t. 222°C.

07—5—038

CHIMIOTERAPIA CANCERULUI. Deoarece cauzele adevărate ale îmbolnăvirilor canceroase nu sînt nici pînă în prezent cunoscute, chimioterapia neoplasmelor nu a avut încă succese atît de spectaculoase ca aceea a bolilor cauzate de microorganisme.

Medicamentele cele mai importante utilizate în prezent contra cancerului pot fi împărțite în următoarele clase principale.

I. *Inhibitori de mitoză*:

1) Cei care acționează asupra nucleului în repaos (compuși radiomimetici)

2) Cei care acționează asupra nucleului care se scindează.

II) *Substanţe antagoniste competitive*

1) Compuşii analogi a purinelor şi a pirimidinelor.
2) Antivitamine
3) Compuşii analogi ai aminoacizilor.
4) Compuşi analogi ai hidraţilor de carbon

III. *Compuşii care acţionează asupra metabolismului celular*

1) Inhibitori de enzime
2) Enzime
3) Substanţe care accelerează procesul de maturare al celulelor

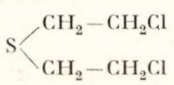
IV. *Substanţe care acţionează asupra mediului în care se găseşte tumoarea*

1) Hormoni
2) Extracte din diverse organe
3) Substanţe cancerigene

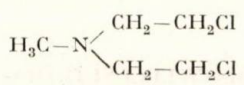
V. *Diverse*

1) Substanţe antibiotice
2) Compuşi sintetici diverşi
3) Izotopi radioactivi
4) Microorganisme şi substanţe produse de ele

I. 1) Primul compus încercat din această grupă a fost yperita despre care s-a putut dovedi încă în anul 1935 că împiedică fermentaţia anaerobă. Mai tîrziu s-a constatat că compusul analog azotos al yperitei are un efect mult mai pronunţat şi poate fi întrebuinţat cu rezultate relativ bune contra limfogranulomatozei şi a limfosarcomei.

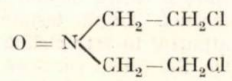


Yperita



Azotyperita

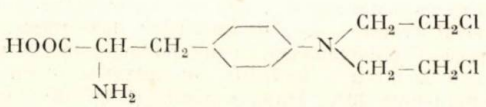
Dintre compuşii homologi şi analogi ai azotyperitei cei mai importanţi sînt: bis-2-cloretil-β-naftilamina şi acidul *p*-di-2-cloretilamino-fenilbutiric, care au dat rezultate bune în anumite leucemii şi care pot fi administraţi şi pe cale bucală; metil-bis-β-cloretil-aminooxidul (nitromen sau mitomen):



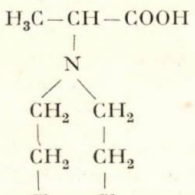
care dă rezultate mai bune decît azot-yperitele originale.

Din examinarea relaţiei între efectul terapeutic şi constituţia chimică, s-a putut constata că produsele eficace trebuie să aibă în molecula lor cel puţin două grupe halo-etilice însă acestea nu trebuie să fie legate la acelaşi atom de azot. Prin lungirea catenei halo-alchilice, efectul terapeutic dispare din care motiv compuşii cu catene clorpropilice sînt complet ineficace.

Recent au fost sintetizaţi derivaţii azot-yperitei din compuşii care au o importanţă biologică, de exemplu aminoacizi, zaharurile, etc.:

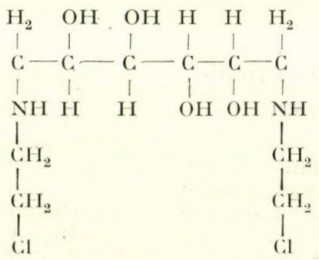


di-*p*-2-cloretil-amino-*L*-fenil-alanină

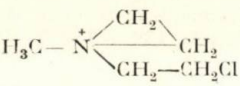


N-bis-β-cloretil-alanină

Acest din urmă compus nu are proprietăţi vezicante, şi are acelaşi efect terapeutic de 18 ori mai puţin toxic decît azot-yperita. Rezultate foarte bune au fost obţinute în leucemii cronice mieloide şi limfoide, în limfogranulomatoză, limfosarcomă şi în cinci deverse tumori zoopatogene prin folosirea di-1,6-β-cloretilamino-1,6-dezoxi manitei:



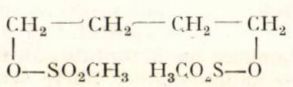
Pe baza unor consideraţii teoretice se crede că azotyperita acţionează ca un compus etileniminic:



De aceea au fost introduse în terapeutică compuşi etileniminici ca de exemplu trietilenmelamina (TEM) trietilen-fosforamida şi trietilentiofosforamida; 2,5-bis-etileniminobenzochinona şi 2,5-bis-etilenimino hidrochinona.

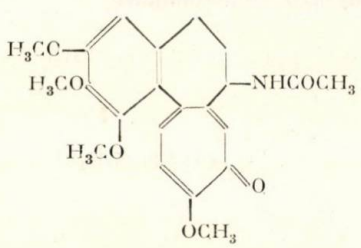
Un compus melaminic fără grupă iminică este 2,4,6-tris-di-oxi-metilamino-1,3,5,-triazina (CILAG), la care s-a putut observa efect terapeutic şi la cancer pulmonar inoperabil.

Toţi compuşii haloalchilici şi etileniminici pot fi consideraţi ca agenţi de alchilare bi-funcţionali. Pe baza acestor considerente s-au făcut încercări cu alţi compuşi de alchilare. Rezultatele cele mai bune au fost obţinute cu 1,4-dimetansulfonoxi-butan (Myleran):



în special în tratamentul leucemiei mieloide cronice.

I 2) Din această grupă fac parte doi alcaloizi colchicina şi podofilina şi derivaţii lor. Prin acţiunea colchicinei:

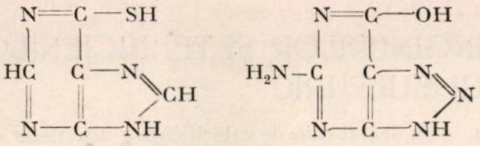


mitoza celulară se opreşte în stadiul de metafază, atît la plante cît şi la animale şi cromozomele se dezagregă. Deoarece colchicina este prea toxică s-au făcut numeroase încercări pentru găsirea unor derivaţi mai puţin toxici dar la fel de eficace. Rezultate promiţătoare au fost obţinute cu dezacetil-metil-colchicină (Demelcolcin) care este de 30 de ori mai puţin toxică decît colchicina. Derivaţii tiocolchicinei nu au dat rezultate satisfăcătoare pînă în prezent.

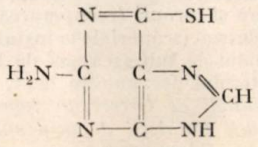
Podofilina are un efect similar cu colchicina. Are un efect curativ la aplicare locală, asupra anumitor tumori benigne.

II.1) Acizii nucleici au un rol foarte important în formarea şi înmulţirea nucleelor celulare. Compuşii principali ai acizilor nucleici sînt bazele purinice şi pirimidinice, deoarece acestea imprimă caracterul şi determină funcţiile specifice ale acestor acizi. De aceea s-au făcut încercări de obţinere a antagoniştilor eficaci a acestor baze care prin intrarea lor în structura acizilor nucleici, împiedecă funcţionarea lor normală biologică. Dintre numeroşii compuşi încercaţi, rezultatele cele mai bune

au fost obținute prin 6-mercapto-purină, azaguanină și tioguanină :



6-mercaptopurină azaguanina

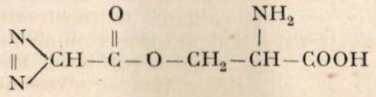


tioguanină

Cu compușii pirimidinici nu s-au putut obține rezultate remarcabile pînă în prezent.

II. 2) Dintre antagoniștii vitaminelor, rezultate mai bune au fost obținute cu antagoniștii acidului folic, însă numai în leucemiile copiilor, fiind aproape complet ineficaci la adulți. Produsele cele mai cunoscute sînt : aminopterina și *A*-metopterina.

II. 3) In grupa antagoniștilor aminoacizilor nu s-au putut obține pînă în prezent compuși destul de eficaci în cazul tumorilor umane. Compușii principali încercați sînt azaserina (*O*-diazoacetil-*L*-serină) o substanță antibiotică :



etionina (un compus homolog al metioninei) și selen-cisteina care conține în molecula cisteinei seleniu în loc de sulf.

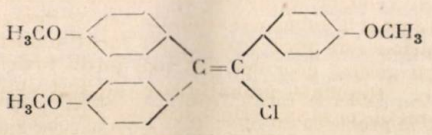
II. 3) *D*-glucozamina a dat uneori rezultate favorabile în tratarea anumitor tumori animale, însă nu s-a putut obține nici un efect favorabil în terapia umană.

III. 1) Inhibitorii de enzime sînt compuși parasimpatico-mimetici, respectiv cei care inhibă enzima colinesterază. Din cauza nefuncționării colinesterazei, colina se acumulează în țesuturile canceroase și le distruge. Acești inhibitori, ca de exemplu dietil-*p*-nitrofenil fosfat (E 600) nu au putut fi întrebuințați în terapia umană, din cauza efectului lor în general foarte toxic.

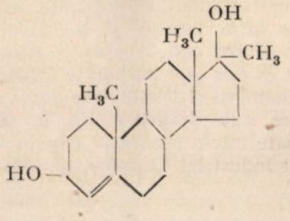
III. 2) S-au executat multe încercări asupra efectului enzimelor arginază și ribonucleză asupra tumorilor. In vitro s-a putut observa un efect antimitotic la arginază, nu însă în vivo. Cu ajutorul ribonucleazei s-a putut impiedica creșterea mai multor tumori la animale.

III. 3) Intr-o tumoare a sistemului nervos, la copii (neuroblastomă) care se manifestă prin creșterea foarte mare a celulelor nervoase nemature, s-au putut obține rezultate bune, însă temporare, prin administrarea masivă a vitaminei B_{12}.

IV. 1) Terapia normală a tumorilor de sîn și de prostată cu hormoni sexuali masculini, respectiv femenini este mult practicată cu rezultate foarte bune. Sînt mult întrebuințați hormonii sintetici, care sînt mult mai ieftini și mai eficaci decît hormonii naturali. Astfel, în locul hormonului femenin estron, se administrează mai ales dietilstilboestrol și ca medicamentul cel mai bun contra adenomei prostatei, tri-*p*-anisil cloretilenă :



In tratamentul cancerului de sîn, se întrebuințează în loc de testosteronă, Δ^2 — metilandrosten-3β, 17β-diol,



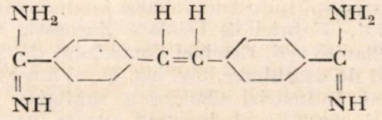
care are acțiunea curativă a testosteronei, fără efectele secundare neplăcute ale acesteia. In afara hormonilor sexuali, cortizona și hormonul ACTH (adrenocorticotropic) au efect cancerostatic în anumite cazuri.

IV. 2) S-a putut observa că anumite organe sînt atacate foarte rar de tumori canceroase. Acestea sînt în special splina, timusul și duodenul. De aceea s-au făcut încercări cu diverse extracte din aceste organe, pe baza ipotezei nedovedite că ele conțin substanțe cancerostatice. Nu s-a putut obține însă nici un rezultat pozitiv, pînă în prezent, cu aceste produse.

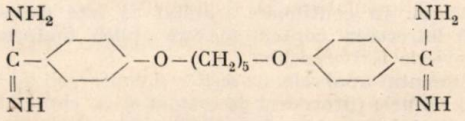
IV. 3) Este un fenomen paradoxal că substanțele cancerigene au în anumite cazuri la animale un efect net cancerostatic. In special benzpirenul și 1,2,5,6-dibenzantracenul au fost foarte eficaci la șobolani.

V. 1) Dintre substanțele antibiotice au fost încercate azaserina, puromicina, actinomicina C, amicetina și sarcomicina. Rezultatele obținute pînă în prezent nu sînt nici satisfăcătoare, nici concludente.

V. 2) Dintre diversele substanțe sintetice, etiluratanul a dat rezultate mediocre în tratamentul leucemiilor mieloide și limfoide cronice. Stilbamidina și pentamidina :



Stilbamidină



Pentamidină

care sînt utilizate în mod curent în terapia unor boli provocate de protozoare tropice și au dat rezultate favorabile în mieloma multiplă.

V. 3) Dintre izotopii radioactivi J^{131}, P^{32}, Si^{84} toriu C, sînt folosite contra tumorilor maligne.

V. 4) Polizaharidele diverselor microorganisme sînt purtătorii acțiunilor citotoxice. Astfel de microorganisme sînt de exemplu B. coli și Seratia macernas.

In încheiere se poate afirma că chimioterapia tumorilor maligne este abia la începutul ei, cu toate că rezultatele obținute pînă în prezent sînt promițătoare. Tratamentul chimioterapeutic poate fi o completare utilă a tratamentului chirurgical și a terapiei cu raze, nu este însă satisfăcător singur ca atare.

08—5—039

Probleme diverse

METALIZAREA FIBRELOR SINTETICE

Prin evaporare în vid foarte înaintat s-au putut obține pelicule metalice foarte fine asupra fibrelor de perlon avînd o grosime de numai circa 1μ. Drept metale s-au putut folosi pînă în prezent aur, argint, crom și aluminiu. Pelicula metalică este complet rezistentă la lumină la spălare, la tracțiune și la călcat. Țesăturile fabricate din fibrele metalizate rămîn complet permeabile pentru aer. Prin folosirea diverselor șabloane se pot obține desene pe țesăturile textile care au aspectul unor textile imprimate. Avînd în vedere puterea de reflecție a țesăturilor de perlon metalizate, cu aluminiu, ele ar putea fi folosite vara pentru a feri corpul de razele solare, iar în timpul iernei contra pierderilor de căldură prin convecțiune. Astfel s-ar putea folosi țesături mult mai ușoare decît pînă în prezent. In fine, țesăturile de perlon metalizate pot fi întrebuințate pentru diverse scopuri tehnice, ca de exemplu pentru fabricarea reflectoarelor, aparatelor de radar, aparate de semnalizare, etc.

08—6—025

A II-A CONSFATUIRE A MUNCITORILOR, INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN INDUSTRIA ACIDULUI SULFURIC

In zilele de 15—17 mai s-au desfăşurat la Valea — Călugărească lucrările celei de a II-a consfătuiri a muncitorilor, tehnicienilor şi inginerilor din industria acidului sulfuric.

Consfătuirea organizată de Ministerul Industriei Chimice în colaborare cu Secţia Chimie a Consilului Central ASIT, a avut ca scop analizarea situaţiei existente în secţiile producătoare de acid sulfuric şi găsirea celor mai potrivite căi pentru remedierea deficienţelor, sporirea producţiei, ridicarea productivităţii muncii şi reducerea preţului de cost.

La consfătuire au participat numeroşi ingineri, tehnicieni şi cuptorari fruntaşi din întreprinderile producătoare de acid sulfuric (C.C.2, C.C. „I.V. Stalin" — Victoria, I.M.C. Zlatna, Uzina Gh. Gheorghiu Dej — Baia Mare, „21 Decembrie", Uz. „1 Mai", F.A.S. nr. 2, Uzina Năvodari) precum şi delegaţi ai Ministerului Industriei Chimice, institutelor ICECHIM şi IPROCHIM, Fabricii de Celuloză Zărneşti, Comitetului de Stat al Planificării, Comisiei Controlului de Stat.

In cuvîntul de deschidere, tov. ing. D. C ă n i l ă, locţiitor al Ministrului Industriei Chimice a subliniat importanţa consfătuirii şi sarcinile ei, insistînd asupra necesităţii respectării întocmai a proceselor tehnologice şi a îmbunătăţirii lor continui. In continuare a arătat că este necesar să se extindă întrecerea cuptorarilor care aplică metoda fruntaşului sovietic Krivoşeichin.

Au prezentat apoi referate secţiile şi cuptorarii de la uzinele de acid sulfuric (procedeul de contact şi cu camere).

In referatul prezentat de secţia de acid sulfuric a *Combinatului Chimic „I.V. Stalin" — Victoria* s-au arătat realizările obţinute şi anume:

— S-a continuat sistematic acţiunea de ridicare a calificării muncitorilor prin lecţii teoretice, după ieşirea din schimb;

— Intrecerea între echipele de cuptorari, axată pe metoda Krivoşeichin a condus la obţinerea unor indici foarte buni şi la o producţie sporită;

— Prin aplicarea diferitelor inovaţii s-a sporit capacitatea secţiei şi s-au realizat în 1955 economii în valoare de 2 000 000 lei, reducîndu-se şi preţul de cost.

In referatul prezentat de F.A.S. nr. 2 s-au arătat factorii care au dus la depăşirea cu 6,98% a sarcinilor fabricii în primul cincinal;

— S-au îmbunătăţit condiţiile de funcţionare a cuptoarelor prin modificarea granulaţiei piritei; în acest fel a fost redus şi conţinutul de S în cenuşe;

— In 1955 indicele de utilizare a cuptoarelor a fost îmbunătăţit cu 21,49% faţă de anul 1951;

— adaptarea la unitatea Tentelev a unei sobe de contact cu V_2O_5 în loc de sobă cu catalizator de Pt. Economii realizate 494 347 lei;

— cuptorul de iniţiere pentru soba de contact cu catalizator de V_2O_5. Cu această sobă s-a reuşit a se obţine randamente de 97%; creşterea de producţie a influenţat scăderea preţului de cost, realizîndu-se economii de 238 714 lei:

— introducerea micei mecanizări la concasarea piritei.

Au prezentat, de asemenea, referate *celelalte unităţi producătoare de acid sulfuric* precum şi *fabrica de celuloză Zărneşti* şi *Direcţia Generală a Hîrtiei şi Celulozei* (Indicii de utilizare la cuptoarele de prăjirea piritei).

In referatul *„Tehnica Nouă în industria acidului sulfuric"* prezentat de tov.Dr. I. S a m u e l din partea Direcţiei Generale a Industriei Chimice de Bază, au fost prezentate utilaje şi procedee moderne în industria H_2SO_4.

Astfel, au fost prezentate instalaţii pentru măcinarea (concasoare conice) şi transportul piritei, cuptoare moderne (cuptoare de mare capacitate, cuptoare rotative, cuptoare cu prăjire fulger, cuptoare cu prăjire în pat fluidizat).

Pentru scăderea costurilor de întreţinere s-a recomandat folosirea materialelor speciale pentru confecţionarea braţelor etanşe şi a dinţilor, folosirea dinţilor mobili, a braţelor etanşe şi a dinţilor pentru ruperea periodică a lipiturilor, etc.

In referatul *„Posibilităţi de valorificare a deşeurilor rezultate la fabricarea acidului sulfuric"*, al tov. ing. F. R c p c e a n u, s-au arătat căile de valorificare a diferitelor deşeuri ca cenuşa de pirită (recuperarea Pb, Fe, Cu, Co, Mn, Zn, etc) nămolurile de cameră şi turnuri (recuperarea Se, Te, Tl, As) precum şi a oxizilor de azot (scăpări de la instalaţiile de camere) bioxidului şi troxidului de sulf (scăpări de la instalaţiile de contact) şi catalizatorului de vanadiu uzat.

Referatul *„Posibilităţi de trecere la fabricarea intensivă pe turnuri în actualele instalaţii de acid sulfuric cu camere şi turnuri"*, de ing. I. G i u r c a n u, a recomandat pe baza analizei situaţiei actuale din uzinele noastre şi a realizărilor industriei sovietice, renunţarea la camere şi intensificarea proceselor pe turnuri, eventual cu fabricarea concomitentă de acid sulfuric şi acid azotic.

In consfătuire au mai fost prezentate referatele *„Munca de cercetare în industria acidului sulfuric"* — ing. O. R ă i t a r u — ICECHIM, *„Gospodărirea socialistă şi întrecerile între cuptorari la fabricile de acid sulfuric"* — tov. L e i b o v i c i — M.I.Ch. — Direcţia Organizării Muncii, *„Privire de ansamblu asupra fabricării acidului sulfuric în R.P.R."* — ing. C o r n e l I o n e s c u — M.I.Ch. — Direcţia Tehnică.

Tov. Conf. I. D r i m u ş a prezentat comunicarea *„Utilizarea izotopilor radioactivi în industria acidului sulfuric"*, în care a vorbit despre o serie de aparate de măsură şi control (aparate de nivel constant sau maxim, densimetre, debitmetre) bazate pe utilizarea izotopilor radioactivi (^{60}Co).

In încheierea discuţiilor a luat cuvîntul tov. ing. I. V e l e a, prim locţiitor al Ministrului Industriei Chimice. După ce a arătat că Directivele celui de al II-lea Congres al P.M.R. cu privire la cel de al II-lea plan cincinal, pun în faţa industriei chimice sarcini mari şi importante, vorbitorul a accentuat asupra necesităţii creşterii productivităţii muncii, pe baza unei producţii ritmice, astfel ca necesităţile crescînde de acid sulfuric ale diferitelor industrii să poată fi satisfăcute. Creşterea productivităţii muncii şi reducerea preţului de cost sînt cu atît mai importante, cu cît preţul de cost al acidului sulfuric influenţează preţurile de cost a numeroase alte produse chimice (îngrăşăminte, coloranţi, medicamente, etc). In continuare a subliniat necesitatea intensificării producţiei în uzinele existente, prin justa utilizare a timpului şi a agregatelor. Tov. ing. I. Velea a arătat că unele din neregularităţile în producţia de acid sulfuric şi din lipsurile existente se datoresc lipsei unei tehnologii unice pe întregul sector al industriei de acid sulfuric. In ceea ce priveşte utilizarea materiei prime, vorbitorul a arătat că este necesară valorificarea completă şi complexă a acesteia cu toate posibilităţile ce le oferă pentru industrializare; limita admisibilă de sulf în cenuşă trebuie să fie sub 2%.

Ocupîndu-se de problemele tehnicii noi, tov. ing. I. Velea a arătat că eforturile trebuie îndreptate pe de o parte spre modernizarea proceselor de producţie (prin mecanizare, automatizare, etc) în uzinele existente astfel ca să se poată obţine maximum de producţie din ele, pe de altă parte spre investiţiile în unităţile noi care trebuie construite numai pe baza tehnicei celei mai moderne.

O problemă importantă, a arătat vorbitorul, o constituie sarcina tipizării, uniformizării utilajelor şi în special a pieselor de schimb care deservesc agregatele mari. La rezolvarea acestei sarcini trebuie să contribuie D.G.I.C.B., IPROCHIM, cît şi întreprinderile care dispun de ateliere bine utilate.

Trecînd la problema cadrelor, tov. ing. I. Velea a arătat necesitatea combaterii practicismului şi ridicarea continuă a calificării pentru însuşirea tehniciii noi.

Vorbitorul a mai subliniat importanţa schimbului de experienţă periodic între fabrici şi lucrătorii din industria acidului sulfuric, pentru cunoaşterea continuă a tot ce este nou şi bun, astfel ca cele mai înapoiate fabrici să fie aduse la nivelul celor mai înaintate şi de aici să se pornească mai departe.

Concluziile care s-au desprins din lucrările consfătuirii au fost concretizate într-o rezoluţie cuprinzînd recomandări pentru Ministerul Industriei Chimice, uzinele producătoare şi cercurile A.S.I.T.

PROGRAMUL LUCRĂRILOR SESIUNII GENERALE ȘTIINȚIFICE A ACADEMIEI R.P.R.

2—6 IULIE 1956

Între 2—6 iulie 1956 a avut loc la București Sesiunea Generală Științifică a Academiei R.P.R.

Cuvîntul de deschidere a fost rostit de acad. C.I. Parhon, președinte de onoare al Academiei R.P.R., după care acad. Traian Săvulescu, președintele Academiei R.P.R. a vorbit despre *„90 de ani de viață academică în țara noastră"*.

In zilele de 2 și 3 iulie, ședințele de comunicări au fost generale, iar în 4 și 5 iulie ședințele de comunicări s-au ținut pe secții. In cadrul secției de științe chimice, comunicările s-au ținut pe specialități: chimie anorganică și analitică, chimie organică și chimie biologică.

Chimie anorganică

— Acad. R. Ripan și I. Zsako: *Studiul fizico-chimic al formării molibdato-fosfaților în soluții apoase.*

— Acad. R. Ripan și I. Zsako: *Studiul fizico-chimic al formării molibdato-piro-fosfaților în soluții apoase.*

— Prof. C. Macarovici și M. Roth: *Asupra obținerii compoziției și structurii oxiclorurii de cupru.*

— E. Stoicovici, I. Lukács, Fl. Stoicovici: *Contribuțiuni la cunoașterea caolinurilor și problema valorificării lor.*

— E. Ștoicovici și I. Lukács: *Studiul termodiferențial al unor caolinuri din R.P.R.*

— A. Duca și D. Stănescu: *Determinarea cîtorva microelemente din sol (Cu, Pb, Ni, Zn, Co) și Mn polarografic și fotocolorimetric.*

— G. J. Kulcsár și M. Kulcsár-Novácová: *Studiul comportării chimice a carburii de siliciu.* II. *Cercetarea reacției între carbura de siliciu și* NiO, CoO *și* Cr_2O_3 *în atmosfera de oxigen pînă la temperatura de* 1 300°C.

— M. Vancea, C. Liteanu și M. Volușniuc: *O metodă gravimetrică rapidă pentru dozarea ionului fosfat.*

— Acad. R. Ripan și G. Kiss: *Studiul silico-molibdaților în soluții apoase.*

— M. Ionescu și I. Goia: *Contribuții la microdozarea volumetrică a halogenului în substanțele organice.*

— A. Braniski: *Cimenturi speciale de bariu și stronțiu (cu aplicații în radiochimie).*

— A. Duca, N. Calu și V. Bednar: *Intrebuințarea electrolizei obișnuite și electrolizei interne electrovibrante ca metodă de concentrare a cîtorva microelemente din sol.*

— M. Vancea și M. Volușniuc: *O metodă volumetrică directă pentru dozarea fosfaților.*

— M. Vancea și M. Volușniuc: *O metodă gravimetrică pentru dozarea ionului fosfat.*

— M. Vancea și M. Volușniuc: *O metodă volumetrică directă pentru dozarea fosfaților.*

— D. G. Constantinescu, M. Dragomirescu și S. A. Bercovici: *Contribuții la studiul acțiunii reductoare a argintului și mercurului asupra reactivului fosfowolframic* (Folin). Nota I. *Studiul reducerii acidului fosfotungstic de către mercur.*

— D. G. Constantinescu și Rodica Oțeleanu: Nota II. *Studiul reducerii acidului fosfotungstic de către argint.*

Chimie organică

— Acad. I. Tănăsescu și I. Denes: *Tiazolochinoleine* (I). *Tiazolo* (4,5—b) *chinoleine substituite în nucleul tiazolic.*

— Prof. I. Matei și El. Cocea: *Transformări și regrupări structurale ale derivaților nitrici. Produse intermediare la transformarea ortonitrofenului. Coloranți.*

— Prof. E. Angelescu și G. Popescu: *Cercetări asupra sistemului gliceroldiglicerol.*

— I. Reichel și R. Vîlceanu: *Contribuții la sinteza acizilor cetonici aromatici.* IV. *Condensarea anhidridei ftalice cu acidul salicilic.*

— D. Costescu: *Constanta P, un nou criteriu de sistematizare a produșilor macromoleculari.*

— Prof. C. N. Ionescu, St. Croszkowski, A. Serper, M. Ionescu, P. Panaitescu și Alice Hacig: *Derivați N.N' disubstituiți și piperazinei cu acțiune antihelmintică.*

— Gh. Alexa, C. Strub, I. Drabic, C. Maga: *Asupra insolubilizării taninului nefixat chimic de către fibra dermică în tanajul vegetal al pielor pentru talpă.*

— Prof. E. Angelescu și *F.* Cornea: *O nouă reacție fotochimică în sistemul redox, tiouree-albastru de metilen, în mediu acid.*

— Prof. C. Isăcescu, S. Păucescu și G. Furnică: *Schimbători organici de ioni.* I.II — *Studiul rășinilor schimbătoare de ioni cu grupe sulfonice și carboxilice.*

— S. Rașeev: *Cu privire la determinarea posibilităților de realizare a reacțiilor chimice și calculul echilibrului chimic* (Partea I).

— S. Rașeev: *Cu privire la determinarea posibilităților de realizare a reacțiilor chimice și calculul echilibrului chimic* (Partea II).

— C. Bodea și E. Nicoară: *O nouă carotinoidă din seria xantofilelor*

— F. Hodoșan: *Reacții prin radicali* (I). *Acțiunea peroxidului benzoil asupra N-fenil și N-benzil-tiobenzamidei.*

— Acad. C. D. Nenițescu, C. Huch, A. Huch: *Polimerizarea etenei la presiune joasă cu catalizator de alchil-sodiu.*

— Acad. C. D. Nenițescu. F. Badea: *Aditii solvolitice la acid fumaric și maleic.*

— Acad. C. D. Nenițescu și I. Pogany: *Migrări de halogeni în cetone halogenate ciclice.*

— S. Rașeev: *Hidraulica stratului fluidizat.* I. *Partea teoretică.*

— Prof. S. Rașeev, S. Feyer-Hoffman, P. Valter și L. Verman: *Hidraulica stratului fluidizat.* II. *Verificarea experimentală pentru particulele omogene și fluide necompresibile.*

— S. Rașeev: *Hidraulica stratului fluidizat.* III. *Verificarea experimentală pentru fluide compresibile.*

— A. Modestinu: *Dehidrogenarea catalitică a unor alchilbenzeni.* Com. II. *Acțiunea unor catalizatori oxizi în sinteza alfa-metilstirenului și altor derivați stirenici.*

— Acad. I. Tănăsescu, F. Hodoșan și M. Terdic: *Despre steroide* (IX). *Despre așa zișii izomeri ai unor cetoacizi biliari obținuți prin oxidare selectivă de L.* Fieser și S. Rejagopalan.

— L. Almași, N. Șerban, E. Kolosy și G. Ilies: *Din domeniul insecticidelor organo-fosforice* (I). *o,o-dietil esterii acizilor arilsulfon-amidotiofosforici.*

— I. V. Nicolescu, A. Popescu și A. Papia: *Asupra aromatizării catalice a hidrocarburilor din petrol.* Com. IV. *Obținerea benzenului în procesul de aromatizare cu catalizatori pe bază de platină.*

— Acad. I. Tănăsescu și V. Farcășan: *Sezisarea unei erori esențiale în sinteza 2—4 dinitrobenzaldehidei după metoda propusă de* G. M. Bennett și E. V. Bell.

— I. V. Nicolescu, C. Fordea și I. Costov: *Metodă electroconductimetrică pentru studiul componentelor din catalizatorii solizi.*

Biochimie

— Acad. E. Macovschi: *Cîteva aspecte ale cercetării biochimice în problema stimulării semințelor plantelor agricole.* (Comunicare de ansamblu).

— L. M. Buruiană, I. Bălănescu și V. Pavlu: *Cercetări polarografice asupra extractelor de piele ale animalelor sănătoase și infectate cu bacili Koch.*

— X. Mămăligă: *Maximele polarografice ale unor derivați de N-octil și N-cetil piridiniu.*

— Prof. S. Oeriu, M. Voinescu, E. Lupu, M. Ionescu, I. Oeriu, B. Wecler, R. Waitman, M. Klepper, F. Rădulescu și S. Laurian: *Studii asupra unor substanțe cu activitate tuberculostatică.*

— Prof. D. Isăcescu și P. Ionescu: *Iod proteine de sinteză* I. *Sinteza iod proteinelor din cazeină.*

II. *Influența iod proteinelor sintetizate asupra metabolismului bazal.*

— Acad. R. Vlădescu: *Fenomenele fizico-chimice în contracția mușchiulară. Rolul presiunii osmotice.*

— L. M. Buruiană, V. Pop și L. Popa: *Modificări biochimice la porumbul hibrid.*

— Prof. E. Soru, M. Istrati și M. Dumitrescu: *Contribuțiuni la studiul mecanismului de acțiune al serurilor imune specifice. Acțiunea serurilor imune specifice asupra*

echipamentului enzimatic al germenului respectiv. Acțiunea serului antidifteric asupra bacilului difteric.

— Prof. S. Oeriu, I. Șoimu și A. Scinteie: *Studiul mecanismului de acțiune a substanțelor antituberculoase asupra organismului animal și microbian. I. Studiul disproteinemiei în infecția tuberculoasă experimentală a cobaiului prin metodele de precipitare: Timol, Kunkel Gross.*

—E. Soru și M. Sternberg: *Cercetări imunochimice asupra dezoxiribonucleazei* — Nota I.

— T. Rădulescu și H. Schell: *Evoluția acizilor nucleinici și a altor substanțe în semințele grîului de toamnă A_{15} în timpul iarovizării.*

— Acad. E. Macovschi și D. Cotariu: *Acțiunea clorhidratului de novocaină asupra permeabilității membranei branchiale de Ciprinus carpio pentru saponină.*

— L. M. Buruiană și P. Niculescu: *Cercetări asupra cineticii tripsinei.*

— Prof. E. Soru, M. Sternberg și M. Istrati: *Compoziția în aminoacizi și grupările N-terminale ale toxinei scarlatinoase purificate.*

— Acad. E. Macovschi: *O metodă pentru introducerea diferitelor substanțe în corpul plantelor.*

— Prof. S. Oeriu, G. Tănăsescu, M. Mănescu, G. Grigorescu, C. Neacșu, G. Sibiceanu, I. Tănase, M. Galiano, D. Tănăsescu, V. Negoescu: *Biochimia creerului. Studiul glicocolului, serinei, argininei și arginazei din scoarța cerebrală la șobolani sub acțiunea luminalului și a benzedrinei.*

— L. M. Buruiană, E. Hadarag și M. Suțeanu: *Conținutul în tirozină și triptofan al proteinelor serice la unele specii de animale.*

— Prof. D. Isăcescu și L. Iancu-lungu: *Studii asupra deproteinizanților și deproteinizării. IV. Acizii sulfonici din petrol ca deproteinizanți, în comparație cu acidul triclor acetic.*

— Prof. D. Isăcescu, A. Opari și St. Tămăjdan: *V. Studiul critic al deproteinizanților pe bază de clorură de sodiu.*

— Prof. D. Isăcescu și St. Tămăjdan: *VI. Studiul posibilității de obținere din clorura de sodiu a deproteinizanților cu aceleași caracteristici ca și cele ale acidului triclor acetic.*

— Prof. D. Isăcescu, P. Ionescu și M. Macavei: *VII. Influența acizilor polisulfonici a acidului triclor acetic și a diferiți mineralizanți asupra valorii azotului total neproteic.*

— Prof. D. Isăcescu și M. Macavei: *VIII. Influența deproteinizanților asupra mineralizării pentru dozarea azotului total neproteic.*

— Prof. D. Isăcescu, P. Ionescu și M. Macavei: *IX. Factorii și fenomenele care influențează titrarea finală a amoniacului în microdozarea azotului prin metoda Kjeldahl și Parnas-Wagner.*

In ultima zi a sesiunii generale științifice s-au decernat premiile Academiei R.P.R., după care Acad. Tr. Săvulescu a rostit cuvîntul de închidere a lucrărilor sesiunii.

* * *

In 20 — 22 iunie 1956 s-au sărbătorit 75 de ani de învățămînt tehnic superior în București. După deschiderea festivă care a avut loc în aula Universității Parhon, s-a trecut la lucrările sesiunii științifice unite a Institutului Politehnic și Institutului de Construcții. Pentru chimie au fost trei secții de specialitate: chimie anorganică, chimie organică și chimie tehnologică, cu următorul program:

I. Chimie anorganică

Miercuri 20 iunie:

1. Prof. Atanasiu I., Aspirant Căluşaru A.: *„Asupra proceselor de electrod la separarea pulberilor metalice prin electroliză la densități ridicate de curent".*

2. Aspirant Căluşaru A. *Cercetări asupra descărcării ionilor autocomplecși din soluții".*

3. Conf. Hagymas Gh. și Ing. Anghel P.: *Comportarea anozilor nichelați la electroliza permanganatului de potasiu".*

4. Prof. Spacu P. și Lector Hlevca G.: *O nouă metodă gravimetrică pentru dozarea cadmiului"*

5. Prof. Spacu P., Lector Oranesian A. și Asistenst Găvănescu D.: *„Metodă volumetrică pentru dozarea cadmiului"*

Joi 21 iunie:

1. Prof. Spacu P., Lector Teodorescu Gr., Asistent Găvănescu D: *„O nouă metodă volumetrică de dozare a hidrazidei acidului izonicotinic* (Remifon)".

2. Prof. Spacu P. și Lector Teodorescu Gr.: *„O nouă metodă pentru dozarea hidrazidei acidului izonicotinic* (Remifon)".

3. Prof. Spacu P. și Lector Teodorescu Gr.: *„Metodă pentru dozarea hid azidei acidului izonicotinic* (Remifon)".

4. Prof. Spacu P. și Asistent Bejan C.: *„Studiu asupra dozării sulfamidelor".*

5. Prof. Spacu P., Asistent Roboiu F. și Asistent Brașoveanu M.: *„Metodă gravimetrică pentru determinarea vitaminei B_1".*

Vineri 22 iunie:

1. Prof. Spacu P. și Asistent Roboiu F.: *„Metodă volumetrică pentru determinarea vitaminei B_1".*

2. Prof. Spacu P. și Asistent Popescu Fl.: *„O metodă volumetrică pentru dozarea stronțiului"*

3. Prof. Spacu P. și Asistent Spiridonescu P.: *„O metodă volumetrică de dozare a metioninei"*

4. Prof. Spacu P., Asistent Brașoveanu M. și Asistent Roboiu F.: *„O metodă pentru determinarea gravimetrică a acridinei"*

II. Chimie organică

Joi 21 iunie:

1. Acad. Prof. Neniţescu C. D. și Asistent Badea Florian: *„Aditii solvolitice la acid fumaric și acid maleic"*

2. Acad Prof. Neniţescu C. D. și Asistent Pogany I.: *„Migrări de halogen în cicluri".*

3. Prof. Blum I.: *„Elemente caracteristice în procesul de cocsificare al cărbunelui".*

4. Prof. Blum I. și Asistent Nistor I.: *„Determinări gravimetrice ca element de clasificare al unor huile rominești".*

5. Asistent Danciu E.: *„Contribuții la studiul unor copolimeri cu anhidridă maleică".*

Nota I — *O metodă pentru sinteza copolimerului binar anhidridă maleică — acetat de vinil.*

III. Chimie tehnologică

Miercuri 20 iunie:

1. Prof. Ionescu T., Lector Fostiropol O. și Asistent Cristolovenu V.: *„Soluții active de coagulanți din materiale indigene"*

2. Prof. Bratu Em.: *„Echilibrul lichid-vapori al sistemelor binare. Ecuație pentru coeficienții de activare"*

3. Lector Ruckenstein E. și Asistent Smigh elschi O.: *„O nouă formulă pentru coeficienții de activitate ai amestecurilor binare de neelectroliți".*

4. Lector Ruckenstein E. *„Teoria distilării moleculelor continui"*

Joi 21 iunie:

1. Prof. Solacolu S. și Ing. Dinescu R.: *„Studiul sistemelor $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ și $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$ privind proprietățile tehnice și ceramice ale maselor de porțelan"*

2. Conf. Voichescu P. și Ing. Dinescu A.: *„Acțiunea de mineralizator și fondant al fluorapatitei la cimentul portland".*

3. Lector Ruckenstein E.: *„Contribuție la teoria reactorilor"*

4. Aspirant Firoiu I. C.: *„Asupra mecanismului de cromare poroasă"*

Országos Mérésügyi Könyvtár TULAJDONA

CĂTRE CITITORI

IN VEDEREA îmbunătățirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacție invită toți inginerii, chimiștii și tehnicienii care activează în industrie, să trimită redacției spre publicare, lucrările lor științifice și practice.

Profesorii, conferențiarii și asistenții învățământului superior sînt rugați să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor și în special lucrările legate de industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugați a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză, etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective și să conțină propuneri de îmbunătățire a proceselor tehnologice și a indicilor tehnico-economici și studii privind reducerea prețului de cost.

Articolele care conțin lucrări documentare de sinteză asupra unei probleme pe bază de literatură, trebue să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucrărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective.

1. Lucrări originale maximum 15 pagini dactilografiate la 2 rînduri.

2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experiența practică din industrie, maximum 12 pagini dactilografiate la 2 rînduri.

3. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 14 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

4. Aparate sau instalații noi, propuneri de automatizare și mecanizare, maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

5. Lucrări de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

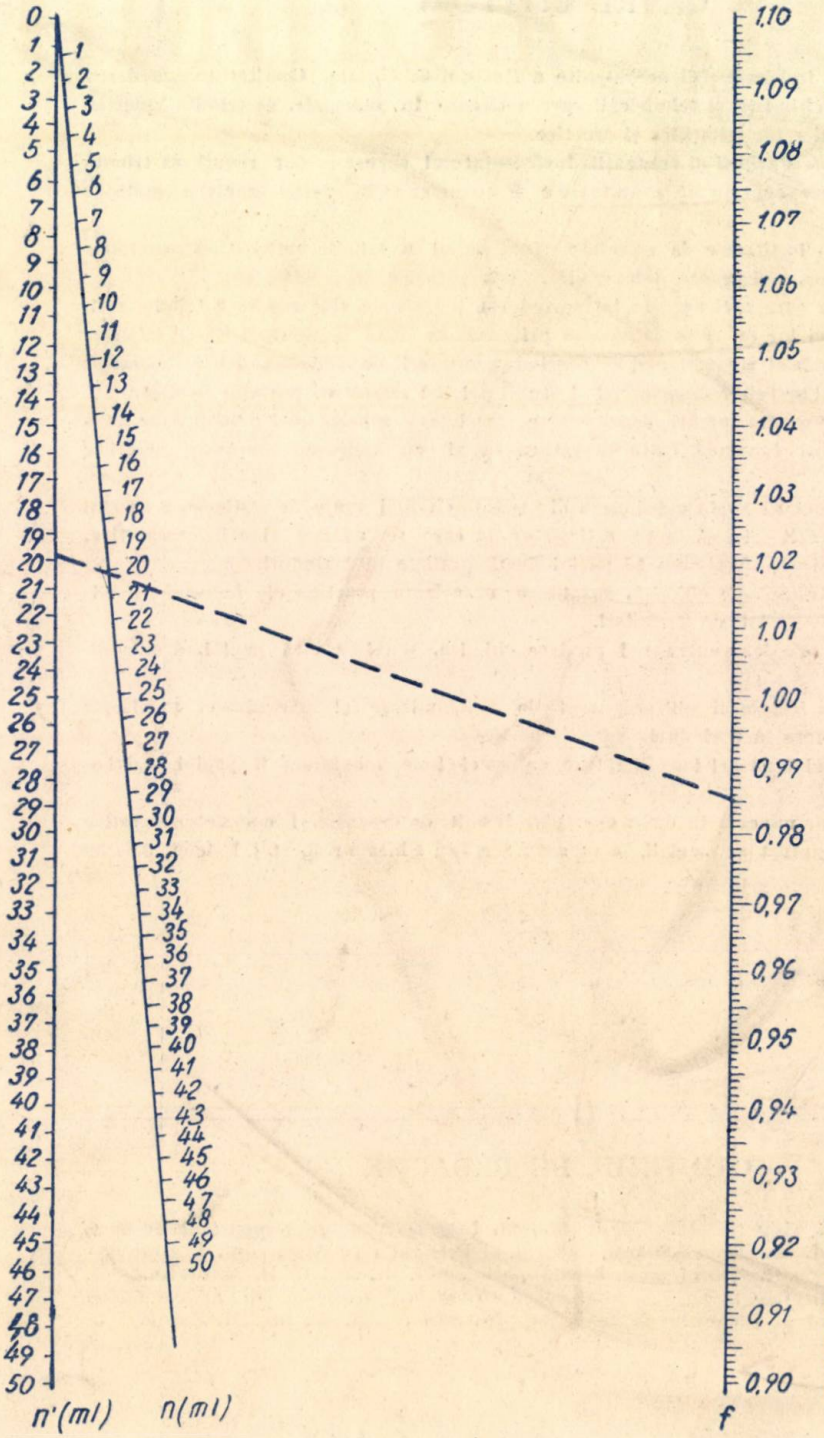
Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoțite de desenele și legendele respective cît și de un scurt rezumat al lucrării, la adresa: Str. Ion Ghica nr. 3, etaj. I, telef. 3.67.30

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. **I. Moldovan,** redactor responsabil, ing. **St. Lupan,** redactor responsabil adjunct, ing. **Edith Berai,** prof. dr. ing. **E. Bratu,** — laureat al Premiului de Stat, conf. **I. Drimuș** — laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **C. Liteanu,** acad. prof. dr. ing. **C. D. Nenițescu,** prof. dr. **I. V. Nicolescu,** prof. dr. ing. **Cr. Simionescu** — membru corespondent al Academiei R.P.R. și laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin,** prof. dr. ing. **M. Zapan.**

Nomograma pentru corectarea soluţiilor de titrare în funcţie de factor

Dr. Oscar Frehden şi Ing. Sara Heller



Formula de calcul:

$$n' = n \times f,$$

în care:

n este cantitatea de soluţie folosită pentru titrare (ml)

f — factorul de corecţie al soluţiei

n' — cantitatea de soluţie standard (ml)

Exemplu: Pentru dozarea unei soluţii de NaOH se folosesc la titrare 20 ml soluţie HCl 0,1 *n*, cu factorul = 9950. Se uneşte punctul 0,9950 de pe scala *f* cu punctul 20 de pe scala *n*. Se citeşte pe scala *n'* 19,9 ml soluţie HCl 0,1 *n*.

C. 1868 Intreprinderea Poligrafică nr. 3 — Bucureşti — R.P.R.

LEI 5

E. 1446

[R]

KAT

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI CHIMICE ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R. P. R.

Institut. de Documentare Tehnică
BUCUREŞTI
ОБМЕН - CSERE
VYMENA - WYMIANA
TAUSCH - СМЕНА

9

1956

SUMAR

Pag.

A. Apostolide: Organizarea ştiinţifică a producţiei în industria chimică 505
I. Atanasiu şi *A. Căluşaru* : Polarizarea anodică a electrozilor platinaţi 512
A. Kalman şi *M. Man* : Contribuţii la problema studierii vitezei de decantare a carbonatului de calciu la fabricarea sodei caustice prin caustificare 518
R. Istrăţoiu : Fibra poliesterică. 525
I. Gălăţeanu : Determinarea vitezei de reacţie a sulfurii de molibden cu trioxidul de molibden (I) 531
W. Gorănescu : Hidrociclonul (I). 535
D. Bordeianu ; Tendinţe moderne privind proiectarea şi executarea reţelelor electrice în fabricile de produse chimice 542

LABORATOR

N. Bruja şi *V. Dogeanu:* Determinarea cantitativă a plumbului în „aliajul de cositorire" al cutiilor de conserve 546
G. Spirescu şi *St. Razidescu* : Dispozitiv de încălzire a aparatajului de laborator cu radiaţii infraroşii 550

DOCUMENTARE 553
NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE 561
RECENZII 564
DIN ACTIVITATEA A.S.I.T.
CRONICĂ

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

А. Апостолиде : Научная организация производства в химической промышленности . 505
И. Атанасиу и *А Калушару:* Анодная поляризация платинированных электродов . . 512
А. Калман и *М. Ман* : К вопросу исследования скорости осаждения карбоната кальция при производстве едкого натрия каустифицированием 525
Р. Истрацою: Полиэфирное волокно . . . 531
И. Галацяну: Определение скорости реакции сульфида молибдена с триокисью молибдена 518
В. Горанеску: Гидроциклон (I) 535
Д. Бордеяну: Современное направление в области проектирования и выполнения электрических сетей на химических заводах 542

ЛАБОРАТОРИЯ

Н. Бружа и *В. Дожану:* Количественное определение свинца в сплавах для лужения консервных коробок 546
Г. Спиреску и *Ш. Разидеску:* Приспособление для нагрева лабораторной аппаратуры инфра-красными лучами 550

ДОКУМЕНТАЦИЯ 561
ЗАРУБЕЖНАЯ ЭКОНОМИКА И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ 564
РЕЦЕНЗИИ 564
ИЗ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ А.С.И.Т.
ХРОНИКА

SOMMAIRE

Page

A. Apostolide: L'organisation scientifique de la production dans l'industrie chimique . . . 505
I. Atanasiu et *A. Căluşaru:* Polarisation anodique des électrodes platinés 512
A. Kalman et *M. Man:* Contributions à la vitesse de décantation du carbonate de calcium dans la fabrication de la soude caustique par caustification 518
R. Istrăţoiu: La fibre polyesthérique . . . 525
I. Gălăţeanu: Détermination de la vitesse de reaction de la sulfure de molibdène avec le trioxyde de molybdène (I) 531
W. Gorănescu: Le hydrocyclone (I) 535
D. Bordeianu: Orientations modernes dans la projection et l'éxécution des réseaux électriques dans les fabriques des produits chimiques 542

LABORATOIRE

N. Bruja et *V. Dogeanu:* Determination quantitative du plomb dans l'aliage d'étainage des boites de conserves 546
G. Spirescu et *St. Razidescu:* Un dispositif de chauffage à radiations infra-rouges pour l'appareillage de laboratoire 550

DOCUMENTATION 553
NOTES ECONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES 561
RECENSIONS 564
DE L'ACTIVITÉ A.S.I.T.
CHRONIQUE

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

A Apostolide: Die wissentschaftliche Organisierung der Produktion in der chemischen Industrie 505
I. Atanasiu und A. Căluşaru: Anodische Polarisation der platinierten Elektroden . . . 512
A. Kalman und M. Man: Beiträge zum Studium der Klärungsgeschwindigkeit des Calciumcarbonats bei der Herstellung von Ätznatron durch Kaustizierung 518
R. Istrăţoiu: Die polyesterische Faser . 525
I. Gălăţeanu: Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit des Molybdänsulfids mit Molybdäntrioxyd. (I) 531
W. Gorănescu: Der Hydrozyklon (I). 535
D. Bordeianu: Moderne Orientierungen bei der Projektierung und Ausführung der Elektrizitätsnetze in den chemischen Fabriken . 542

LABORATORIUM

N. Bruja und V. Dogeanu: Quantitative Bleibestimmung in Verzinnungslegierungen bei Konservendosen 547
G. Spirescu und St. Razidescu: Vorrichtung zum Wärmen der Laborapparatur mit infraroten Strahlungen 550

DOKUMENTATION 553
WIRTSCHAFTLICHE UND INDUSTRIELLE NOTEN AUS ALLER WELT 561
REZENSIONEN 564
AUS DER A.S.I.T. TÄTIGKEIT
CHRONIK

I. Atanasiu şi A. Căluşaru: **Polarizarea anodică a electrozilor platinaţi.**

S-a studiat în această notă polarizarea anodică, randamentele de curent şi rezistenţa la coroziune a electrozilor platinaţi, paralel cu electrozii de platin compact în electroliza mediilor de sulfaţi, cloraţi şi cloruri.

И. Атанасиу и А. Калушару: **Анодная поляризация платинированных электродов.**

Исследованы анодная поляризация, выход тока и коррозионная устойчивость платинированных электродов, наряду с электродами из компактной платины при электролизе сульфатов, хлоратов и хлоридов.

I. Atanasiu u. A. Căluşaru: **Die anodische Polarisation der platinierten Elektroden**

In diesem Artikel wird die anodische Polarisation, die Stromausbeute, der Korrosionswiderstand der platinierten Elektroden, sowie der kompakten Platinelektroden in der Elektrolyse der Sulfaten, Chloraten und Chloriden studiert.

A. Kalman şi Marinela Man: **Contribuţii la problema studierii vitezei de decantare a carbonatului de calciu la fabricarea sodei caustice prin caustificare.**

Se prezintă un studiu privind influenţa regimului de ardere a pietrei de var asupra vitezei de decantare a carbonatului de calciu obţinut la fabricarea

А. Калман и М. Ман: **К вопросу исследования скорости осаждения карбоната кальция при производстве едкого натрия каустифицированием.**

Описывается исследование влияния режима обжига извести на скорость осаждения карбоната кальция, получаемого при производстве едкого на-

A. Kalman u. Marinela Man: **Beiträge zum Studium der Klärungsgeschwindigkeit des Calciumcarbonats bei der Herstellung von Ätznatron durch Kaustizierung.**

Es wird ein Studium über den Einfluss des Verbrennungsregims von Kalkstein auf die Klärungsgeschwindigkeit des Calciumcarbonats dargestellt, wel-

Rodica Istrăţoiu: **Fibra poliesterică**

În acest articol se tratează despre fibra poliesterică preparată prin condensarea acidului tereftalic cu etilenglicol. Bazele de materii prime sînt discutate. De asemenea, se arată posibilitatea de

Р. Истрацою: **Полиэфирное волокно.**

В статье рассматривается полиэфирное волокно, полученное конденсацией терефталевой кислоты с этиленгликолем. Разбирается вопрос сырьевых баз. Указывается на возможность получения промежуточных продуктов и

Rodica Istrăţoiu: **Die polyesterische Faser**

Es wird die polyesterische Faser, welche durch Kondensation der terephtalischen Säure mit Aethylenglikol hergestellt wurde, beschrieben sowie auch die Möglichkeit gezeigt, Zwischenprodukte zu erzie-

I. Gălăţeanu: **Determinarea vitezei de reacţie a sulfurii de molibden cu trioxidul de molibden** (I)

In acest articol se determină viteza de reacţie dintre MoS_2 şi MoO_3 luate în diferite raporturi molare la temperaturile 500, 600 şi 790°C în atmosferă inertă

Г. Галацяну: **Определение скорости реакции сульфида молибдена с триокисью молибдена.**

Описывается определение скорости реакции между MoS_2 и MoO_3, взятых в различных молярных соотношений при температурах от 500 до 700°C в

I. Gălăţeanu: **Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit des Molybdänsulfids mit Molybdäntrioxyden** (I)

Der Verfasser bestimmt in seinem Artikel die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen MoS_2 und MoO_3 in verschiedenen molaren Beziehungen, bei Temperaturen von 500, 600 und 700°C in einer neutralen Atmosphäre von Argon.

W. Gorănescu: **Hidrociclonul** (I)

Partea I-a a articolului cuprinde teoria separării în hidrociclon a particulelor solide dintr-o suspensie în mediu lichid, clasificarea hidrocicloanelor şi dimensionarea lor.

Dimensionarea hidrocicloanelor se bazează pe rezultatele practice obţinute de diverşi cercetători. În acest articol,

В. Горанеску: **Гидроциклон** (I).

В первой части статьи приводится теория отделения в гидроциклоне твердых частиц из взвеси в жидкой среде, классификация гидроциклонов и их расчет.

Расчет гидроциклонов основан на практических результатах, полученных разными исследователями. В статье,

W. Gorănescu: **Der Hydrozyklon**

Der erste Abschnitt des Artikels umfasst die Theorie der Trennung im Hydrozyklon fester, in einem flüssigen Medium suspendierter Teile, die Klassifizierung der Hydrozyklone und deren Grössebestimmung.

Die Grössebestimmung der Hydrozyklone beruht auf den von verschiedenen

D. Bordeianu: **Tendinţe moderne privind proiectarea şi executarea reţelelor electrice în fabricile de produse chimice.**

Autorul analizează tendinţele moderne care preocupă în momentul de faţă tehnica sovietică şi care uşurează încă

Д. Бордяну: **Современное направление в области проектирования и выполнения электрических сетей на химических заводах.**

Автор, недавно посетивший Советский Союз, рассматривает современные вопросы являющиеся объектом исследования советской техники в области

D. Bordeianu: **Moderne Orientierungen bei der Projektierung und Ausführung der Elektrizitätsnetze in den chemischen Fabriken**

Der kürzlich aus der Sowjetunion zurückgekehrte Verfasser untersucht die modernen Orientierungen, welche gegenwärtig die sowjetische Technik beschäftigen und die noch mehr die ständige

N. Bruja şi Viorica Dogeanu: **Determinarea cantitativă a plumbului în „aliajul de cositorire" al cutiilor de conserve.**

În lucrarea de faţă s-a realizat separarea plumbului din aliajul de cositorire, prin solubilizarea lui sub formă de azotat de plumb şi precipitarea staniului sub formă de acid metastanic insolubil.

Н. Бружа и В. Доджану: **Количественное определение свинца в сплавах для лужения консервных коробок.**

В данной работе осуществлено отделение свинца из сплава для лужения путем его переведения в растворимое состояние в виде нитрата свинца и осаждения олова в виде нерастворимой

N. Bruja und Viorica Dogeanu: **Quantitative Bleibestimmung in Verzinnungslegierungen bei Konservendosen.**

In der gegenwärtigen Arbeit wurde die Trennung des Bleis aus der Verzinnungslegierung, durch dessen Auflösen als Bleinitrat und Niederschlagen des Zinns als unlösliche metastan sche Säure,

Georgeta Spirescu şi St. Razidescu: **Dispozitiv de încălzire a aparatajului de laborator cu radiaţii infraroşii.**

Articolul cuprinde descrierea unei băi pentru încălzirea pînă la 250°C a aparatajului de laborator cu radiaţii infraroşii. Reglarea temperaturii se face cu o rezistenţă electrică sau, automat cu termometru de contact.

Г. Спиреску и Ш. Разидеску: **Приспособление для нагрева лабораторной аппаратуры инфракрасными лучами.**

Дается описание ванны для нагрева до 250° лабораторной аппаратуры инфракрасными лучами. Регулирование температуры осуществляется электрическим сопротивлением или автоматически,

Georgeta Spirescu u. St. Razidescu: **Vorrichtung zum Wärmen der Laborapparatur mit infraroten Strahlungen.**

Der Artikel bringt die Beschreibung eines Bades für die Erwärmung bis 250 °C der Laborapparatur mit infraroten Strahlungen. Die Temperatur wird durch elecktrischen Widerstand oder

Infolge der Porosität des elektrolitisch abgeschiedenen Platins, können platinierte Elektrode kompakte Platinelektrode nicht ersetzen, da die ersteren gegen Korrosion nur verhältnismässig kurze Zeitwiderstandsfähig sind. Revista de Chimie, VII. (1956) nr. 9 (Sept.)	Из-за пористости осадка электролитной платины, платинированные электроды не могут заместить элетродов из компактной платины, ибо их устойчивость в коррозионной среде является относительно кратковременной. Revista de Chimie, VII. (1956) nr. 9 (Sept.)	Din cauza porozităţilor depozitelor de platin electrolitic, electrozii platinaţi nu pot înlocui electrozii de platin compact, deoarece nu rezistă în medii corozive decît un timp relativ scurt. Revista de Chimie, VII. (1956) Nr. 9 (Sept.)
ches bei der Herstellung von Ätznatron durch Kaustizierung erhalten wurde. Die Versuchsergebnisse zeigen dass die günstigste Temperatur um 1100°C liegt. Es wurde auch der Einfluss dauernder Luftaussetzung des gebrannten Kalkes auf die Klärungsgeschwindigkeit festgestellt. Revista de Chimie, VII. (1956) nr. 9 (Sept.)	трия каустифицированием карбоната натрия. Полученные экспериментальные данные показывают, что оптимальная температура обжига около 1000°С. Кроме того, можно было установить влияние времени подвержения кальцинированной извести атмосферному действию на скорость осаждения, о чем упоминается и в других работах. Revista de Chimie, VII. (1956) nr. 9 (Sept).	sodei caustice prin caustificarea carbonatului de sodiu. Datele experimentale obţinute arată că temperatura optimă este în jurul lui 1100°C. S-a putut constata de asemenea şi influenţa timpului de expunere la aer a varului calcinat, Revista de Chimie, VII. (1956) Nr. 9 (Sept.)
len und Herstellungsmethoden für Polyäthylen-terephtalat zur Gewinnung der polyesterischen Fasern festzustellen. Revista de Chimie, VII. (1956) nr. 9 (Sept.)	методы приготовления терефталата полиэтилена, из которого получается полиэфирное волокно. Revista de Chimie, VII. (1956) nr. 9 (Sept.)	obţinere a intermediarilor şi metode de preparare a polietilen-tereftalatului, din care se obţine fibra poliesterică. Revista de Chimie, VII. (1956) Nr. 9 (Sept.)
Es wird der negative Einfluss dieser Reaktion auf die Molybdänausbeute hervorgehoben. Revista de Chimie, VII. (1956) nr. 9 (Sept.)	инертной атмосфере аргона. Указывается отрицательное влияние данной реакции на выход молибдена. Revista de Chimie, VII. (1956) nr. 9 (Sept.)	de argon. Se arată influenţa negativă a acestei reacţii asupra randamentului de extragere a molibdenului. Revista de Chimie, VII. (1956) Nr. 9 (Sept.)
Forschern erzielten praktischen Ergebnissen. In diesem Artikel werden, ausser den bekannten erfahrungsmässigen Formeln Tabellen zur Grössebestimmung angeführt, welche die Resultate der Interpolierung der Versuchsergebnisse darstellen, wie sie in den technischen Zeitschriften verröfentlicht wurden. Revista de Chimie, VII. (1956) nr. 9 (Sept.)	кроме известных эмпирических формул даются таблицы для расчета, являющиеся результатом интерполяции экспериментальных данных, опубликованных в технических журналах. Revista de Chimie, VII. (1956) nr. 9 (Sept.)	în afară de formulele empirice cunoscute, sînt indicate tabele pentru dimensionare, care reprezintă rezultatele unei interpolări a datelor experimentale, publicate în revistele tehnice de specialitate. Revista de Chimie, VII. (1956) Nr. 9 (Sept.)
Herabsetzung des Kostenpreises der Installationen, wie auch das Einspaaren nichteisener Materialen begünstigt. Revista de Chimie, VII. (1956(nr. 9 (Sept.)]	дальнейшего снижения себестоимости установки электросетей и экономии цветных металлов. Revista de Chimie, VII. (1956) nr. 9 (Sept.)	mai mult reducerea continuă a preţului de cost al instalaţiilor şi a economiei de materiale neferoase. Revista de Chimie, VII. (1956) Nr. 9 (Sept.)
verwirklicht. Bei der Bestimmung dieses Elementes wurde die polarographische Methode angewandt und eine geeignete Grundlösung festgelegt, welche die Trennung von Bleispuren in Gegenwart anderer fremder Ionen, welche die Lösung verunreinigten, ermögl cht. Revista de Chimie, VII. (1956) nr. 9 (Sept.)	металоловянной кислоты. Для дозирования этого элемента был применен полярографический метод и установлен подходящий основной раствор, допускающий отделение следов свинца при наличии остальных инородных ионов, неизбежно загрязняющих раствор. Revista de Chimie, VII. (1956) nr. 9 (Sept.)	S-a aplicat metoda polarografică la dozarea acestui element şi s-a stabilit o soluţie de bază potrivită, care să permită separarea urmelor de plumb în prezenţa celorlalţi ioni străini, care în mod inevitabil impurifică soluţia. Revista de Chimie, VII. (1956) Nr. 9 (Sept.)
automatisch durch ein Kontaktthermometer geregelt. Der Vorgang schliesst das Schütteln in homogenen flüssigen Medien aus, vermindert die Feuergefahr und beseitigt die schädliche, von den Öl — und Glyzerinbädern, hervorgerufene Athmosphäre. Revista de Chimie, VII. (1956) nr. 9 (Sept.)	контактным термометром. Предлагаемый способ исключает смешивание в гомогенных жидких средах, снижает пожароопасность и устраняет ядовитую атмосферу, создаваемую масляными или глицериновыми ваннами. Выход тока выше чем электроплитки той же силы. Revista de Chimie, VII. (1956) nr. 9 (Sept.)	Procedeul elimină agitarea în medii lichide omogene, micşorează pericolul de incendiu şi elimină atmosfera vicioasă creată de băile de ulei sau glicerină. Randamentul de curent este superior unei plite electrice de acelaşi wattaj. Revista de Chimie, VII. (1956) Nr. 9 (Sept.)

REVISTA DE CHIMIE

ANUL VII N-rul 9 SEPTEMBRIE 1956

ORGANIZAREA ȘTIINȚIFICĂ A PRODUCȚIEI IN INDUSTRIA CHIMICĂ

Ing. ANA APOSTOLIDE

Prin actul naționalizării de la 11 iunie 1948 au trecut în patrimoniul statului, ca bun al întregului popor și întreprinderile cu caracter chimic. Prin aceasta, ele au devenit verigi de bază ale economiei naționale, organizate astfel încît să satisfacă nevoile acesteia. Ele sînt conduse de un reprezentant al guvernului (directorul), însfîrșit lucrînd sub controlul statului și pe baza sarcinilor trasate prin planul de stat.

În aceste condiții planul de stat trebuia să cu rindă toate secțiunile de activitate din întreprindere concretizate prin:

— planul de producție care determină producția întreprinderii atît valoric cît și pe sortimente;

— planul tehnic care fixează progresul tehnic al întreprinderii prin asimilarea de produse noi, introducerea de procese tehnologice noi, cercetări tehnico-științifice, standarde și norme, măsuri tehnico organizatorice.

— planul de muncă și salarii indicînd productivitatea muncii, necesarul de forțe de muncă, necesarul de fond de salarii și căile de școlarizare a noilor cadre sau a celor necalificate;

— planul aprovizionării tehnico-materială, cuprinzînd calculul necesarului de materii prime, materiale și combustibil, alături de posibilitățile de achiziționare a acestora.

— planul prețului de cost cuprinzînd cheltuielile pentru întreaga producție a întreprinderii cît și pe produse și stabilind în același timp punctele de scădere a acestora;

— planul financiar ce stabilește balanța de venituri și cheltuieli, necesarul de fond de rulment și planul de credite.

Natural că pe lîngă aceste sarcini, trasate prin planul de stat, apar o serie de alte planuri conexe și obligatorii pentru întreprindere, ca planul de desfacere a produselor finite, planul de transport, de reparații preventiv planificate și de sarcini social-culturale.

Toate sarcinile trasate prin planul de stat sînt obligatorii pentru întreprindere, aceasta fiind o verigă în complexul economiei naționale și deci, orice nerealizare atrăgînd o serie de alte nerealizări, în alte sectoare industriale. Este suficient ca întreprinderile producătoare de sodă caustică să nu-și realizeze sarcinile de producție, stabilite în strînsă dependență cu necesarul altor sectoare, sau cu obligațiile de export, pentru ca întreprinderile petrolifere, textile sau de săpun să-și reducă sau înceteze activitatea, cu nerealizările corespunzătoare, care incontestabil vor avea repercursiuni, la rîndul lor în alte sectoare industriale, sau nu vor putea satisface necesarul afectat fondului pieții.

Pentru ca întreprinderea să poată realiza sarcinile trasate este absolut necesar ca întregul colectiv de conducere al întreprinderii, de la director și inginer șef, pînă la maistrul de atelier să cunoască posibilitățile de producție ale întreprinderii și respectiv secției; să organizeze astfel activitatea încît să asigure realizarea producției nu numai din punct de vedere cantitativ ci și calitativ, la timp și la prețuri de cost cît mai scăzute.

În plus, inginerii și tehnicienii, conștienți de rolul pe care îl au în întreprinderi, sînt datori a acționa pe toate căile pentru atingerea scopului de mai sus. Forma de organizare a inginerilor și tehnicienilor în asociația A.S.I.T., dă posibilitatea acestora să contribuie în mod științific și organizat la realizarea producției întreprinderii, în condiții optime tehnice și economice și în multe cazuri, aceasta s-a putut înfăptui prin activitatea cercurilor A.S.I.T., din întreprinderi.

Obligația întreprinderii socialiste, de a realiza producția indicată prin planul de stat, în condiții optim economice se poate satisface tocmai printr-o organizare științifică a producției, *care va trebui să concretizeze posibilitățile întreprinderii, să le folosească cît mai rațional și să le completeze acolo unde acestea sînt insuficiente.*

Organizarea științifică a producției trebuie să asigure:

— realizarea, într-o anumită perioadă, a producției fixate și creșterea necontenită a acesteia, prin folosirea cît mai rațională a capacităților existente, prin creearea de noi capacități, prin aplicarea tehnicii celei mai moderne, prin creșterea neîntreruptă a productivității muncii, prin utilizarea materiilor prime în condiții optime și prin accelerarea vitezei de rotație, astfel încît, în final, producția urmărită să fie în cantitate din ce în ce mai mare, de o calitate superioară și la un preț de cost cît mai scăzut.

A prezenta în cîteva pagini această știință a organizării producției, proprie structurei industriale socialiste, ce se desvoltă vertiginos urmărind o lege de dezvoltare planică proporționată, este aproape imposibil. De aceea, în cele ce urmează, ne vom mărgini a face numai o expunere cu totul rezumativă a posibilităților de organizare științifică a producției într-o întreprindere industrială, cu exemplificări din industria chimică. Expunerea de mai jos va urmări, în același timp diferitele secțiuni de activitate din întreprindere și cele mai principale, scoțînd în evidență, în limitele posibile, importanța fiecăreia și rezultatele la care trebuie să se ajungă.

*

Este cunoscut faptul că, planurile de stat trasează numai sarcinile principale pentru întreprindere și că pentru a realiza „A" tone de acid sulfuric, cu un număr „a_1" de forțe de muncă, folosind „a_2" lei ca fond de salarii, în utilaje cu capacitate determinată, este necesar a se lua de către întreprindere, o serie de măsuri, ce trebuie executate întocmai de colectivul de muncitori, ingineri și tehnicieni ai uzinei, pe fiecare loc de muncă. Totalitatea măsurilor ce se iau în cadrul unei întreprinderi, pentru realizarea sarcinilor trasate prin planul de stat, constituie planificarea operativă a producției, *și care poate fi considerată ca prima posibilitate de organizare științifică a acesteia.*

Planificarea operativă a producției constituie, în final, partea de execuție a întregului complex de plan tehnic, industrial și financiar al întreprinderii și constă în defalcarea pe perioade scurte, pentru toate verigile productive și funcționale, pînă la locurile de muncă, a tuturor sarcinilor planului de stat.

Practic, planificarea operativă cuprinde două compartimente distincte: pe de o parte, planificarea propriu zisă a sarcinilor, în timp și pe locuri de muncă, cunoscută sub denumirea de planificare operativă-calendaristică, iar pe de altă parte urmărirea permanentă a acestor sarcini, cu posibilitatea de semnalizare și luare de măsuri imediate, acest din urmă compartiment fiind cunoscut sub denumirea de dispecerizare a producției.

Planificarea operativă calendaristică are ca scopuri principale: asigurarea realizării și depășirii sarcinilor de producție, atît ca volum total, cît și pe sortimente, în mod uniform, fără salturi sau opriri; încărcarea uniformă, permanentă și completă a utilajelor și locurilor de muncă; realizarea unei durate minime a ciclului de producție și micșorarea stocului de producție neterminată.

Planificarea operativă calendaristică constă din: desfășurarea producției pe toate sortimentele, pe secții și ateliere, pînă la locul de muncă; elaborarea normativelor de timp pentru întreg ciclul de producție; alcătuirea de grafice ale fluxurilor tehnologice, pe secții și ateliere, cu intrările și ieșirile de materii prime, semifabricate și produse finite.

Dispecerizarea, reprezintă reglarea operativă a desfășurării procesului de producție în toate compartimentele de activitate ale întreprinderii, fiind în același timp etapa finală a planificării operative. În principiu, munca de dispecerizare constă în controlul operativ al tuturor locurilor de muncă, pregătirea și deservirea operativă a producției, repartizarea muncii, urmărirea realizării planificării operative calendariste, luarea de măsuri în cazul unei defecțiuni în această planificare și mai ales coordonarea continuă între diferitele verigi de lucru din întreprindere.

Incontestabil, că atît planificarea operativă calendarisaică, cît și dispecerizarea, trebuie să se bazeze și să folosească din plin evidența tehnico-operativă, care trebuie să reflecte obiectiv și exact adevărata stare de lucruri, să fie completă și mai ales să fie întocmită la timp, pentru ca pe baza ei să se poată lua măsurile necesare.

*

În cele expuse mai sus, am arătat schematic diferitele secțiuni de activitate din întreprinderea industrială, concretizate prin planuri de stat obligatorii și ale căror sarcini trebuie realizate pe baza unei organizări științifice a activității. Prin organizarea științifică a producției nu se poate concepe numai organizarea producției propriu zisă, fără organizarea aprovizionării tehnico-materială, a forțelor de muncă, a desfacerii produselor, a transporturilor, însfîrșit a tuturor compartimentelor de activitate.

În cele ce urmează, vom căuta să scoatem în evidență aspectele principale din fiecare compartiment de activitate și modul cum acestea trebuie luate în considerare pentru o organizare științifică a realizării lor.

a. — Organizarea activității de producție constă în realizarea, în secțiile și atelierele productive ale întreprinderii, a tuturor semifabricatelor și produselor finite, înscrise în planul de producție, atît din punct de vedere cantitativ cît și calitativ. Cu cît organizarea procesului de producție asigură realizarea acestora în mod continuu, cu atît mai științifică și mai avansată este forma de organizare a producției. Din acest punct de vedere, industria chimică favorizează această formă de organizare a procesului de producție și prin aceasta asigură atît un ritm uniform cît și o calitate superioară a producției.

Introducerea procedeului contiuu de fabricare a superfosfatului asigură calitatea uniformă a acestuia și utilizarea rațională a agregatelor tehnologice.

Organizarea producției propriu zise trebuie să ia în considerare noi sortimente de produse, să perfecționeze procesele tehnologice existente, după tehnologia cea mai modernă, să elaboreze norme progresive de consum pentru materiile prime, auxiliare și utilități, să indice cercetările ce trebuie făcute pentru introducerea tehnicii noi, să asigure continuitatea procesului de producție, să dea soluții tehnice pentru valorificarea subproduselor și a rebuturilor, însfîrșit să asigure realizarea indicilor tehnico-economici în condiții optime pentru întreprindere și economia națională.

O importanță specială în organizarea științifică a producției trebuie acordată controlului tehnic al producției și calității ei, calitate care este condiționată de stabilitatea condițiilor de producție și respectarea severă a disciplinei tehnologice. În acest caz, sarcinile organizării producției, în ceea ce privește controlul calității, constau în asigurarea fabricării produselor în conformitate cu standardele de stat, prevenirea posibilităților de rebut, asigurarea controlului tehnic pentru toate materiile prime și materialele folosite, ca și a semifabricatelor și produselor finite; de asemenea, trebuie să introducă controlul tehnic al fazelor de fabricație; însfîrșit, aceiași atenție trebuie dată calității și modului de prezentare a ambalajelor. Faptul că, organizarea producției nu acordă o suficientă preocupare ambalajelor pentru produsele chimico-farmaceutice, face ca încrederea consumatorilor pentru aceste produse să fie diminuată

Un ultim aspect al organizării științifice a producției propriu zise constă și în luarea în considerare a normelor de utilizare a utilajelor. Producția trebuie să fie astfel organizată, încît să asigure indici de utilizare intensivi superiori pentru agregatele principale ale secției și din întreprindere, concomitent cu indici de utilizare extensivi cît mai aproape de timpul optim calendaristic. Reparațiile capitale în industria chimică impun o oprire completă a fabricației, oprire care în general, este fixată la 30 zile, excepțional de mult în raport cu tehnica modernă, unde opririle complete de instalații chimice au ajuns la cca. 5 zile pe an. Este ușor de înțeles că mărirea indicelui extensiv cu 9% prin micșorarea timpului de reparații, va duce la o mărire proporțională a producției, scopul final al organizării științifice a acesteia.

b. — Organizarea aprovizionării tehnico-materiale și a desfacerii produselor finite. Aprovizionarea tehnico-materială reprezintă unul din factorii principali care condiționează realizarea producției, și care, mai mult decît orice alt compartiment de activitate din întreprindere, este legată de aprovizionarea tehnico-materială a economiei naționale, în cadrul căreia trebuie să se întocmească evidența tuturor resurselor materiale, determinarea punctelor de consum din punct de vedere calitativ și cantitativ, în speță elaborarea balanțelor de materiale pe economia națională, organizarea mișcării raționale a mijloacelor de producție de la producător la consumator, însfîrșit organizarea folosirii raționale a mijloacelor de producție.

În cadrul întreprinderii, aprovizionarea tehnico-materială reprezintă complexul de funcții și măsuri pentru asigurarea aprovizionării întreprinderii cu toate mijloacele de producție necesare. În acest scop, organizarea acestei activități trebuie să prevadă aprovizionarea neîntreruptă și la timp a întreprinderii cu toate mijloacele de producție necesare, păstrarea în condițiile cele mai bune a materialelor achiziționate care sînt în depozitele întreprinderii, mărirea vitezei de rotație a mijloacelor circulante, controlul consumului de materiale și a stocurilor normative de materii prime și materiale.

Activitatea de aprovizionare tehnico-materială este unul din compartimentele cele mai importante în industria chimică, cheltuielile pentru materii prime și materiale reprezentînd 60—70%

din cheltuielile totale de producție. In aceste condiții este absolut necesar ca atenția conducătorilor de întreprindere să fie centrată asupra acestui compartiment, orice defecțiune în aprovizionare putînd duce la grave defecțiuni în producție.

Aprovizionarea tehnico-materială a economiei naționale se suprapune perfect, dar numai în sens invers, cu organizarea desfacerii produselor, aprovizionarea reprezentînd traseul mijloacelor de producție avînd ca obiectiv principal consumatorul, iar desfacerea reprezentînd plecările acestora de la producător.

Incontestabil, că în aceste condiții desfacerea produselor are tot așa de mare importanță pentru economia națională ca și aprovizionarea. Organizarea științifică a desfacerii în întreprindere, trebuie: să asigure desfacerea produselor, a deșeurilor și a stocurilor supranormative atît a celor repartizate de forurile superioare cît și a celor contractate direct; să îngrijească de depozitarea lor, în bune condiții, pînă la expediere și de expedierea lor; să întocmească programul de livrări, pe baza planului de repartiții și să organizeze buna încheiere a contractelor cu beneficiarii; să întocmească programul de transport și să organizeze buna lui desfășurare.

Unul din aspectele principale ale aprovizionării tehnico-materiale, ca și a desfacerii produselor finite, constă în depozitarea tuturor în condiții o time de conservare și deservire. Ținînd seama de volumul mare de materii prime și produse finite din industria chimică, realizarea și organizarea depozitelor face parte integrantă din realizarea și organizarea întreprinderii chimice. Depozitele în industria chimică, trebuie astfel construite și organizate, încît să asigure primirea materialelor și transferul lor în producție, păstrarea materiilor prime, a materialelor, a semifabricatelor și a produselor finite în cele mai bune condiții, ținerea unei evidențe clare a mișcării acestora ca și a stocurilor, însfîrșit pregătirea lor pentru trimiterea fie în circuitul de consum, fie în exterior.

c. — Organizarea forțelor de muncă. *Sarcina de bază a organizării muncii constă în asigurarea creșterii neîntrerupte a productivității muncii, cu îmbunătățirea condițiilor de muncă, realizînd în același timp și o creștere a nivelului material și cultural a acelor ce muncesc.*

Creșterea productivității muncii este dată de orice schimbare în procesul de muncă, care micșorează timpul de muncă socialmente necesar pentru producerea mărfurilor. Din punct de vedere social, productivitatea muncii crește odată cu economisirea muncii pentru aceiași unitate de producție.

In condițiile economiei socialiste creșterea productivității muncii este asigurată prin aplicarea tehnicii celei mai moderne, aceasta fiind luată în considerare în cadrul organizării producției, prin buna aprovizionare a locurilor de muncă, prin mecanizarea și automatizarea proceselor de producție, prin întrecerile socialiste și prin ridicarea nivelului profesional și cultural a celor ce muncesc.

Independent de aceste acțiuni prinse în alte compartimente de activitate din întreprindere și cari au efecte directe asupra productivității muncii, există încă posibilități de organizare a locurilor și a forțelor de muncă, specifice acesteia și care vor avea ca efect tot o creștere a productivității muncii. Organizarea forțelor de muncă în întreprindere trebuie să se preocupe de o specializare corespunzătoare a cadrelor, de o justă repartizare a oamenilor în producție, de realizarea unui regim potrivit de lucru, de îmbunătățirea condițiilor de muncă, de întărirea disciplinei muncii, însfîrșit de luarea tuturor măsurilor care să ducă la o reducere a calității de muncă pentru unitatea de produs.

Indicăm cîteva sisteme de organizarea muncii care să ducă la creșterea productivității muncii:

— Specializarea locurilor de muncă, adică încărcarea lor cu operații cît mai omogene, acestea ducînd la stabilizarea condițiilor de producție, adică asigurarea condițiilor pentru o producție ritmică, la perfecționarea metodelor folosite, la micșorarea sau lichidarea cheltuielilor de timp neproductive, determinate de trecerea de la un sortiment la altul, însfîrșit la simplificarea evidenței, normării și perfecționării producției.

— Organizarea locurilor de muncă, constînd în amplasarea rațională a utilajelor, aprovizionarea neîntreruptă, uniformă și regulată cu materii prime, materiale, semifabricate și scule, înzestrarea cu aparate de măsură, control și mijloace de legătură, instruirea muncitorilor la locurile de muncă, organizarea preluării și

predării schimbului și creearea de condiții sanitaro-higienice de lucru și de securitate.

— Organizarea cumulării de profesii, fără să se înrăutățească deservirea agregatelor, pentru aceasta studiindu-se amplasarea utilajelor, posibilitățile de trecere de la un agregat la altul și cursuri speciale pentru însușirea cunoștințelor noii profesiuni de către cei cari o cumulează.

— Deservirea mai multor agregate constînd în deservirea lor simultană de către un muncitor sau o brigadă și a cărei organizare cuprinde aceleași aspecte ca la cumularea profesiei lor.

— Normarea tehnică, reprezentînd forma superioară de organizare a muncii, prin folosirea deplină și rațională a fondului de timp de muncă și care trebuie să se bazeze pe verificarea riguroasă a posibilităților de producție ale secției scoțînd în evidență pierderile de timp și dînd soluții pentru înlăturarea lor, ajungîndu-se în final la o organizare justă a diviziunii muncii și la determinarea numărului realmente necesar de muncitori.

d. — Organizarea folosirii raționale a utilajelor. Desfășurarea activității într-o întreprindere industrială depinde de starea utilajelor și de felul cum acestea sînt folosite, și aceasta cu atît mai mult în industria chimică, unde utilajele sînt supuse unui grad de uzură foarte avansat din cauza atmosferei nocive în care ele funcționează.

Organizarea folosirii raționale a utilajelor, reprezentată pe de o parte, prin planificarea reparațiilor, iar pe de altă parte prin realizarea optimă a acestui plan trebuie să țină seama de: întreținerea curentă, supravegherea zilnică, controlul și verificarea utilajelor să se facă în mod organizat; micșorarea cheltuielilor pentru întreținerea utilajelor și a reparațiilor; modernizarea utilajelor; asigurarea funcționării neîntrerupte a utilajelor cu același indice de utilizare intensiv; creșterea, pînă la nivelul maxim, a indicilor de utilizare intensiv și extensiv.

Este sigur că mai mult decît în orice alt compartiment de activitate, tehnica modernă va duce incontestabil la o folosire cît mai rațională a utilajelor și din acest punct de vedere, cercurile A.S.I.T. din întreprinderi au contribuit prin studiile realizate la folosirea utilajelor în condiții din ce în ce mai bune.

În condițiile unei întreprinderi socialiste, utilitatea, respectiv eficacitatea economică a sistemului de reparații preventiv planificate, cu organizarea științifică a aplicării și organizării lui, este astfel dovedită: dacă mijloacele de bază nu ies în mod neprevăzut din funcțiune din cauza uzurei; dacă există numai variații cît mai mici ale uzurei utilajelor pentru întreaga durată de exploatare; dacă se reduce la minimum timpul de oprire a utilajelor pentru reparații și însfîrșit dacă se pot stabili cu cît mai multă precizie termenele cînd mijloacele de bază pot fi puse în reparații și volumul lucrărilor de reparații.

La analiza timpului de folosire a utilajelor trebuie să fie relevate cauzele apariției întreruperilor, să se stabilească dependența lor de muncitor și să se ia măsuri pentru înlăturarea lor. Deci, independent de o planificare preventivă a reparațiilor de utilaje, organizarea folosirii acestora trebuie să cuprindă atît controlul cît și luarea măsurilor operative pentru funcționarea în condiții optime a acestora.

*

Am prezentat mai sus cele patru compartimente de activitate principale din întreprindere, fără de care producția nu poate fi realizată și a căror organizare este absolut necesară. Natural însă, că organizarea științifică a producției nu se termină aici și că tot așa de importantă este organizarea transporturilor, a activității social-culturale, a școlarizării cadrelor, a recrutării forțelor de muncă, sau a cazării lor. La nivelul de desfășurare a prezentei lucrări s-a considerat însă că, o adîncire a acestor aspecte nu este absolut necesară.

În același timp însă, se consideră necesară o prezentare a unei alte laturi a organizării științifice a producției într-o întreprindere socialistă, reprezentată prin măsurile tehnico-organizatorice ce pot fi prevăzute și aplicate în întreprindere și care pot îmbrăca și cuprinde toate sectoarele de activitate.

Incontestabil că, și acestea sînt concretizate într-un plan, ca orice formă de activitate din întreprinderea industrială socialistă, dar scopul principal al acestora este ridicarea nivelului tehnic al întreprinderii și îmbunătățirea organizării producției. Caracteristica acestui compartiment de activitate constă în faptul că are un efect independent și în același timp asigură

îndeplinirea și depășirea celorlalți indici tehnico-economici ai întreprinderii.

Elaborarea măsurilor tehnico-organizatorice ca și realizarea lor trebuie să se facă organizat, bazîndu-se pe scoaterea la iveală a tuturor rezervelor din întreprindere, pe cunoașterea normelor realizate și a propunerilor de raționalizare și urmărire în final, eficacitatea acestor măsuri privind economiile de materii prime și materiale, creșterea productivității muncii, micșorarea duratei ciclului de producție și mărirea capacităților de producție.

Elaborarea planului intern de măsuri tehnico-organizatorice se poate face în orice moment al anului, pe întreaga întreprindere, sau pe secții și se poate adopta în momentul primirii sarcinilor de plan.

In cadrul organizării științifice a producției este necesar ca centralizat, să se țină o evidență a tuturor măsurilor propuse, să se calculeze cheltuielile impuse de fiecare măsură și să se stabilească posibilitatea de acoperire a lor, să se determine eficacitatea introducerii fiecărei măsuri, să se stabilească termenele de realizare și să se numească responsabili de executare.

Concretizarea măsurilor tehnico-organizatorice într-un plan, cu analiza posibilităților de realizare, cu determinarea eficacității lor și cu urmărirea sistematică a realizării lor, este poate unul din aspectele cele mai pozitive al organizării științifice a întreprinderii industriale.

*

In principiu, organizarea științifică a producției urmărește în final, creșterea continuă a producției și reducerea prețului de cost, satisfăcînd prin acestea legea economică fundamentală a socialismului, de satisfacere a nevoilor materiale și culturale, mereu crescînde, ale întregei societăți.

O organizare științifică și rațională în oricare din compartimentele de activitate ale întreprinderii, va fi reflectată cu siguranță, în prețul de cost al producției, pentru că în aceasta își găsește expresia gradul de înzestrare tehnică, însușirea de noi procese tehnologice, gradul de utilizare a capacităților de producție, economicitatea utilizării materiilor prime și a materialelor, creșterea productivității muncii și calificarea cadrelor.

Considerăm necesar însă, a sublinia în mod special că prin organizarea științifică a producției nu este suficient a se urmări numai creșterea producției și reducerea prețului de cost, ci este obligatoriu a se urmări și calitatea superioară a producției.

Din acest punct de vedere atenția conducătorilor economei naționale este centrată în mod cu totul special, iar H.C.M. 1211 din 1955 reglementează problema calității produselor, fie că ele folosesc mai departe în sectorul industrial, fie că merg ca bunuri de larg consum — H.C.M. nr. 1211 precizează, în principial, următoarele:

— înființarea serviciilor de control tehnic al calității producției, în întreprinderi;

— înființarea de unități de control tehnic al calității în cadrul direcțiilor generale productive din ministere sau sfaturi populare;

— analiza situației controlului tehnic al calității producției, la întreprinderi, de către corpul de control al ministerului;

— pentru buna desfășurare a controlului tehnic al calității, trebuie să se treacă treptat la înființarea de laboratoare în cadrul întreprinderilor.

— prevederea aparatelor de măsură și control de către M.M.I.C și Direcția Generală de Metrologie;

— revizuirea standardelor;

— efectuarea de studii și cercetări pentru fundamentarea condițiilor de standarde și pentru ridicarea nivelului tehnic și științific al acestora;

— înscrierea, în planrile de lucru ale institutelor de cercetări departamentale, de sarcini complete pentru îmbunătățirea calității produselor;

— rebuturile nu se pot pune în circulație;

— pentru stimularea unei producții de calitate superioară se extinde aplicarea de prețuri diferențiate pe calitate;

— introducerea și punerea în aplicare a metodelor de control pe bază de statistică matematică;

— produsele de importanță în economia națională să fie livrate cu certificate cu care să se garanteze calitatea lor;

— instruirea sistematică și ridicarea nivelului profesional a celor care lucrează în controlul tehnic al calității.

*

În ceea ce privește calitatea producției, asociația A.S.I.T. a căutat ca sub diverse forme de activitate să contribuie la îmbunătățirea acesteia. De la consfătuirile secțiilor de specialitate chimie, de la Consiliul Central și Filiala A.S.I.T., pînă la discuțiile din întreprinderi, problema calității a fost larg dezbătută. Este suficient să amintim consfătuirea privind „îmbunătățirea calității bunurilor de larg consum" organizată de secția de specialitate chimie, de la filiala București, în care s-au dezbătut problemele ridicate de calitatea lacurilor, a vopselelor, a coloranților, a produselor ajutătoare pentru textile și pielărie, a săpunului, a cosmeticelor și a medicamentelor, pentru ca să apreciem contribuția asociației A.S.I.T. în această direcție.

De aceeași importanță este contribuția adusă de asociație prin organizarea cercului de specialitate polarografie, care prin lecțiile teoretice și practice, prin conferințe și comunicări, a introdus pe scară largă această metodă de analiză rapidă și exactă ajutînd în același timp și la ridicarea nivelului cadrelor afectate pe aceste locuri de muncă.

Rezumînd această sumară prezentare a principiilor de organizare științifică a producției se pot stabili următoarele concluzii:

— Organizarea științifică a producției va cuprinde toate sectoarele de activitate din întreprindere, avînd ca scop final creșterea necontenită a acesteia, la un preț de cost cît mai scăzut și de calitate cît mai bună, pentru a satisface nevoile materiale și culturale ale întregei societăți.

— Organizarea într-un singur compartiment de activitate, celelalte lucrînd dezorganizat, nu va putea duce la rezultatele de mai sus, întreprinderea fiind un complex, ale cărui locuri de muncă sînt dependente unele de altele.

— Organizarea științifică a producției, cuprinzînd în principiu introducerea tehnicii celei mai moderne, trebuie să se bazeze pe o planificare operativă atît calendaristică, cît și de dispecerizare.

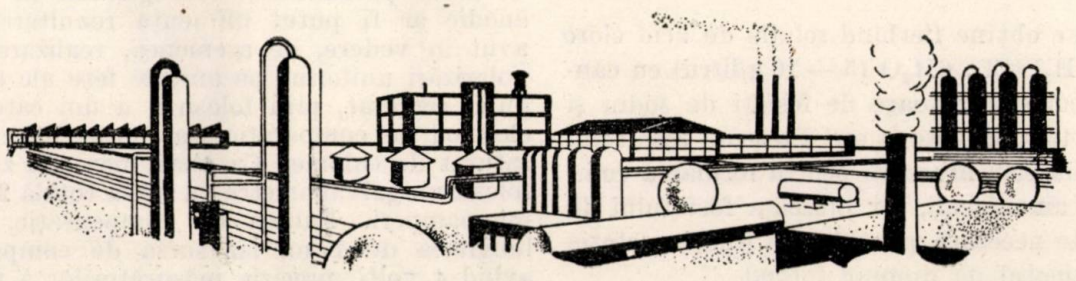
Industria chimică este astăzi, mai mult decît oricînd, aptă de a primi o organizare științifică a producției, deoarece în nici un sector industrial tehnica nu avansează și nu se modifică în ritmul cu care se modifică în industria chimică.

Problema organizării producției a început a fi o preocupare din ce în ce mai intensă, atît pe linie administrativă, pentru conducerile de întreprinderi, cît și pentru ingineri și tehnicieni.

Consfătuirea organizată de secția de chimie din cadrul Filialei Cluj, privind „organizarea științifică a producției" arată clar atenția ce se acordă acestei probleme și șansele rezolvării ei în condiții cît mai bune.

Însfîrșit, Congresul al II-lea al Asociației ce va avea loc în luna noiembrie 1956, are înscris ca punct principal de discuție, organizarea științifică a producției.

Toate aceste fapte conduc la concluzia că într-un viitor cît mai apropiat, metodele de organizare științifică a producției, vor fi cunoscute și aplicate pe scară cît mai întinsă în întreprinderi, ajungîndu-se cu un ceas mai devreme la o producție de calitate, cu un preț de cost cît mai scăzut, pentru satisfacerea nevoilor materiale și culturale a celor ce muncesc.



POLARIZAREA ANODICĂ A ELECTROZILOR PLATINAȚI

Prof. Dr. I. ATANASIU și *Ing. A. CĂLUȘARU*

Comportarea electrochimică a unui electrod depinde de natura și structura suprafeței sale, chiar cînd suprafața electrodului este un strat de metal depus pe un alt metal de bază; din aceste motive se folosesc adeseori în tehnică, în locul electrozilor construiți dintr-un metal scump, electrozi formați dintr-un metal comun acoperiți galvanic cu un strat de metal mai scump; este astfel bine cunoscută în tehnică utilizarea electrozilor de fier nichelați, în locul electrozilor de nichel compact.

Un interes și mai mare ar prezenta folosirea electrozilor formați din metale platinate, care să înlocuiască anozii de platin compact în unele oxidări electrochimice și în obținerea electrolitică a persărurilor. Literatura nu cuprinde indicații asupra utilizării acestor electrozi în sintezele electrochimice; se găsesc însă unele indicații asupra proprietăților depunerilor de platin lucios. Astfel Lainer și Kudriavțev [1] arată că depunerile de platin lucios sînt poroase, întocmai ca și depunerile de crom, chiar cînd depunerea depășește 3—5μ; acest fapt poate constitui un impediment în utilizarea anodică a electrozilor platinați și în comportarea electrochimică a suprafeței platinate.

In nota prezentă se studiază:

Polarizarea anodică a electrozilor platinați în funcție de natura metalului de bază și de electrolit.

Randamentul de curent în comparație cu electrozii de platin compact.

Rezistența la coroziune a acestor electrozi în funcție de mediul de electroliză și de grosimea stratului de platin.

Platinarea electrozilor

Din numărul mare de băi de platinare propuse în literatura galvanostegică, importanță practică deosebită prezintă numai băile de fosfați și de nitriți care dau depuneri de calitate superioară, aderente și suficient de lucioase.

În încercările făcute s-au utilizat depunerile din baia de fosfat propusă de Panhauser [2] cît și baia de nitrit propusă de Keitel și Zschigner [3].

Baia de fosfat are compoziția:

Clorură de platin	4 g/l
Fosfat de amoniu	20 g/l
Fosfat de sodiu	100 g/l
Borax	2—3 g/l
Temperatura	70...90°C
Densitatea de curent	1 A/dm²
Tensiunea	3—4 V

Baia se obține fierbînd soluția de acid cloroplatinic $H_2PtCl_6 . 6H_2O$ (5 — 10 g/litru) cu cantitatea corespunzătoare de fosfați de sodiu și amoniu, timp de cîteva ore. Prezența fosfatului de amoniu este necesară pentru formarea complecșilor amoniacali, iar prezența fosfatului de sodiu este necesară pentru a se ține în soluție cloroplatinatul de amoniu format.

Pentru depunerile din soluții de nitriți, compoziția băii a fost:

Platin (ca dinitridiaminplatin)	10 g/l
Azotit de sodiu	10 g/l
Azotat de amoniu	100 g/l
Amoniac	50 g/l
Temperatura	95°C
Densitatea de curent	1,3 A/dm²
Tensiunea	4—5 V

Cis-dinitri-diaminplatinul $(NO_2)_2Pt(NH_3)_2$ s-a obținut prin acțiunea unei soluții de amoniac asupra platinitritului de potasiu $K_2Pt(NO_2)_4$; acesta se obține la rîndul său prin tratarea unei soluții apoase de clorură de platin cu un mare exces de KNO_2 (de cinci ori cît cantitatea teoretică).

Calitatea depunerii nu este superioară aceleia din baia de fosfat; metoda are însă avantajul că prepararea băii este mai comodă și mai rapidă. Neajunsul metodei este, că nu permite platinarea directă a cuprului, care trebuie în prealabil argintat.

Straturile de platin depuse atît în medii de fosfați, cît și în medii de nitriți, prezintă o porozitate destul de ridicată, chiar pentru depuneri de platin destul de groase (15μ și chiar mai mult.)

Dispozitiv de lucru

Pentru verificarea identității din punct de vedere electrochimic între electrozii platinați și electrozii de platin compact, s-a studiat polarizarea ambelor categorii de electrozi în soluții de sulfați, clorați și cloruri. S-au studiat, de asemenea, comparativ randamentele de curent la obținerea persulfatului de amoniu și a percloratului de potasiu, atît pe electrozii platinați, cît și pe electrozii de platin compact.

Curbele de polarizare s-au trasat după metoda clasică, folosind dispozitivul schițat în fig. 1. Spațiul anodic a fost izolat de spațiile catodice, deoarece pătrunderea hidrogenului în spațiul anodic ar fi putut influența rezultatele. S-a avut în vedere, de asemenea, realizarea unei polarizări uniforme pe ambele fețe ale electrodului cercetat, prin folosirea a doi catozi. Ca electrod de comparație s-a folosit un electrod saturat de calomel. Ca instrument de zero s-a folosit un galvanometru cu scara totală 2 × 0,3 microamperi. Puntea de compensație, avînd lungimea de 1 m, iar sursa de compensație avînd 4 volți, precizia măsurătorilor a fost de

Tabela 2

Potenţialul anodic în funcţie de densitatea de curent în soluţie saturată de sulfat de amoniu, la 20°C pe electrod de platin compact, electrod de argint platinat şi electrod de cupru platinat

Densit. de curent A/dm²	Potenţial anodic		
	Platin compact	Argint platinaţi	Cupru platinaţi
0,1	1,715	1,750	1,826
0,2	1,792	1,852	1,911
0,3	1,852	1,911	—
0,4	1,911	1,972	2,026
0,5	1,954	2,005	2,061
0,6	2,009	2,027	—
0,7	2,039	2,049	2,103
0,8	2,073	2,094	—
0,9	2,099	2,116	—
1,0	2,127	—	2,146
1,1	2,136	2,150	—
1,2	2,171	2,163	2,171
1,3	2,188	2,180	—
1,4	2,210	2,195	—
1,5	2,227	—	2,205
2,0	—	2,218	—
3,0	—	2,295	2,278
4,0	2,363	2,363	2,329
5,0	2,423	2,414	2,389
6,0	2,448	2,448	—
10,0	—	2,546	2,465
11,0	2,560	—	2,478
13,0	2,584	2,580	—
15,0	2,606	2,606	2,542
20,0	2,639	2,648	2,593
22,0	2,644	—	2,606

cationii în procesul anodic de oxidare electrolitică a sulfaţilor. Pe de altă parte ei au arătat, prin studiul influenţei fluorurilor asupra randamentelor de curent, că starea suprafeţei

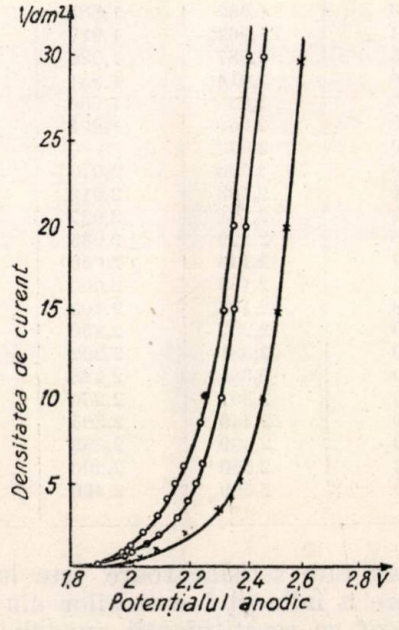


Fig. 2. Curbele de polarizare în soluţie saturată de sulfat de potasiu la 20°C pe electrod de platin compact, ecletrod de argint platinat şi electrod de cupru platinat.

electrodului influenţează asupra polarizaţiei acestuia.

Lucrarea de faţă confirmă ambele constatări făcute de Izgarîşev, iar datele experimentale

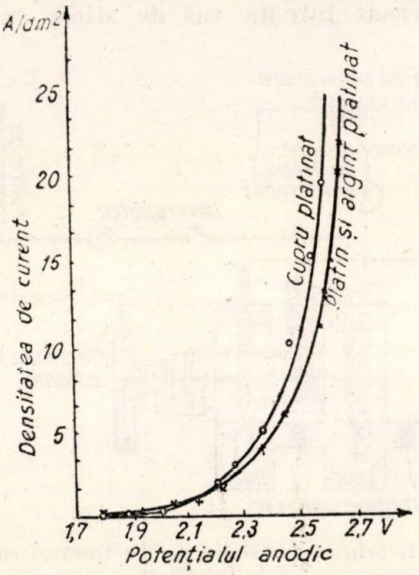


Fig. 3. Curbele de polarizare în soluţie saturată de sulfat de amoniu la 20°C pe electrod de platin compact, electrod de argint platinat şi electrod de cupru platinat.

obţinute aici, referitoare la polarizarea pe platin în medii de sulfaţi, se acordă perfect cu aceleaşi date găsite de Izgarîşev.

În cazul polarizării pe electrozii de platin şi de argint platinat, coincidenţa curbelor de polar zare în soluţiile de sulfat de amoniu şi clorură de amoniu şi deosebirile existente în celelalte cazuri arată că pentru ionul amoniu, urmele de argint de pe anod nu pot influenţa procesul anodic, în timp ce în prezenţa ionilor de potasiu sau hidrogen, această nfluenţă este apreciabilă (fig. 2 şi fig. 6). În cazul prezenţei ionului potasiu, diferenţele înregistrate sînt foarte mari (170 — 180 mV). Influenţa argintului în prezenţa potasiului este proporţională cu concentraţia potasiului în soluţie şi acest fapt este confirmat de polarizarea în cazul soluţiei cloratului de potasiu. În această soluţie diferenţele potenţialelor pe cei doi

Tabela 3

Potenţialul anodic în funcţie de densitatea de curent în soluţie saturată de clorură de potasiu la 20°C pe electrod de platin şi electrod de argint platinat

Densit. de curent A/dm²	Potenţial anodic	
	Platin	Argint platinat
0,1	1,325	1,296
0,2	1,338	1,313
0,3	1,346	1,325
0,5	1,355	1,329
1,0	1,368	1,346
1,5	1,376	1,350
2,0	1,389	1,362
3,0	1,402	1,370
4,0	1,415	1,380
5,0	1,420	1,388
6,0	1,435	1,396
10,0	1,471	1,434
15,0	1,523	1,484
20,0	1,906	1,551
22,0	—	1,790
24,0	—	1,857
28,0	1,992	—
30,0	2,026	1,869
50,0	2,078	—
100,0	2,271	—

2 mV pentru 1/2 mm, ceea ce este suficient pentru măsurătorile de polarizație.

Datele au fost înregistrate în tabele pe baza cărora s-au trasat curbele de polarizare.

Electroliza pentru obținerea persărurilor s-a efectuat într-un vas de sticlă cu capaci-

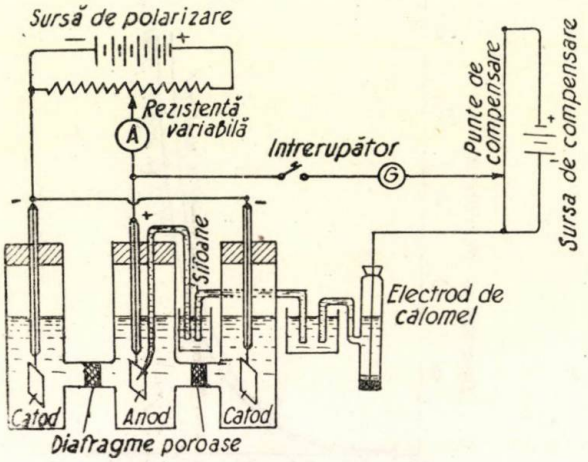


Fig. 1. Schema instalației pentru trasarea curbelor de polarizare.

tatea de 250 cm³, în interiorul căruia s-a introdus o serpentină tot din sticlă pentru răcire. Drept catod s-a folosit o sîrmă de nichel, iar ca anod o placă de platin și anozii de argint și cupru platinați.

Atît la studiul polarizării, cît și la studiul randamentului de curent s-au folosit soluții saturate la temperatura de lucru, preparate din săruri pure.

Persulfații obținuți au fost analizați prin reducere cu sulfat feros și retitrare cu permanganat a sulfatului feros rămas în exces.

Perclorații au fost separați prin filtrare pe creuzet cu masă poroasă, uscați pe plăci poroase și cîntăriți. Cantitatea de electricitate s-a determinat prin cronometrare și menținerea riguros constantă a intensităților curentului.

În cazul percloraților, timpul s-a socotit de la apariția primelor cristale. Și la persulfați, și la perclorați, temperatura s-a menținut constantă cu o precizie de $\pm 0{,}5°C$.

Polarizarea anodică

În general se constată că supratensiunea obținută pe electrozii platinați are valori mai mici față de supratensiunea obținută pe electrozii de platin compact; astfel este cazul soluțiilor de sulfat de potasiu (fig.2), sulfat acid de amoniu (fig. 6), clorat de potasiu (fig. 7) și clorură de potasiu (fig. 4).

Acest fapt s-ar putea explica pe de o parte prin aceea că platinul depus electrolitic pe argint și cupru nu are o structură compactă. Structura poroasă, pe care o au fără excepție electrozii platinați, face ca, pe porțiuni foarte mici ale electrozilor, argintul să vină în contact cu soluția și în felul acesta să modifice polarizarea caracteristică platinului.

Acest mod de explicare este în acord cu datele indicate în literatură [4], conform cărora rezultă că pe argint oxigenul are o supratensiune mai mică decît pe platin lustruit. Astfel la densitatea de curent de 1 A/dm² și 25°C în soluție de NaOH *n* supratensiunea oxigenului este de 0,729 V pe argint, iar pe platin lustruit în aceleași condiții, 0,850 V [4]. Acțiunea argintului va avea deci ca urmare o scădere a supratensiunii oxigenului pe electrozii platinați, fapt care s-a constatat în lucrarea de față. Aceleași lucru se poate spune despre electrozii de cupru platinați. Date referitoare la supratensiunea oxigenului pe cupru nu există, deoarece acesta nu rezistă la anod, dizolvîndu-se.

S-a constatat totuși că în soluțiile saturate de sulfat de amoniu și clorură de amoniu, polarizarea nu diferă practic pe electrodul platinat de aceea constatată pe electrodul de platin compact (fig.3 și fig.5). Întrucît acțiunea argintului este aceeași în toate cazurile, înseamnă că luarea în considerare numai a acestuia nu poate explica satisfăcător toate faptele experimentale.

Tabela 1

Potențialul anodic în funcție de densitatea de curent în soluție saturată de sulfat de potasiu la 20°C pe electrod de platin compact și electrod platinat

Densit. de curent A/dm²	Potențial anodic		
	Platin compact	Argint platinați	Cupru platinați
0,1	1,876	1,800	1,867
0,2	1,896	1,840	—
0,3	1,930	1,888	1,930
0,4	1,962	1,917	—
0,5	1,987	1,936	—
0,6	2,014	1,951	2,014
0,7	2,035	1,966	—
0,8	2,050	1,991	2,050
0,9	2,073	—	—
1,0	2,090	2,010	2,090
1,1	2,103	2,018	—
1,2	2,111	2,027	—
1,3	2,129	2,035	—
1,4	2,146	2,050	—
1,5	2,155	2,060	2,155
2,0	2,198	2,103	2,198
3,0	2,282	2,150	2,282
4,0	2,331	2,202	2,133
5,0	2,365	2,228	2,158
6,0	2,391	2,250	2,176
10,0	2,440	2,305	2,269
15,0	2,499	2,353	2,312
20,0	2,550	2,400	2,346
30,0	2,589	2,460	2,397

O explicare satisfăcătoare este luarea în considerare a influenței cationilor din soluție, concomitent cu constituienții anodului. A. N. Izgarîșev și A. A. Petrova [5] au dovedit experimental influența mare pe care o exercită

electrozi sînt mult mai mici (60 — 70 mV). În adevăr, în această soluţie concentraţia potasiului este mai mică deoarece pe de o parte, solubilitatea cloratului de potasiu este mai mică decît solubilitatea sulfatului de potasiu, iar în plus, în acesta din urmă, fiecare moleculă conţine doi ioni, iar la primul un singur ion.

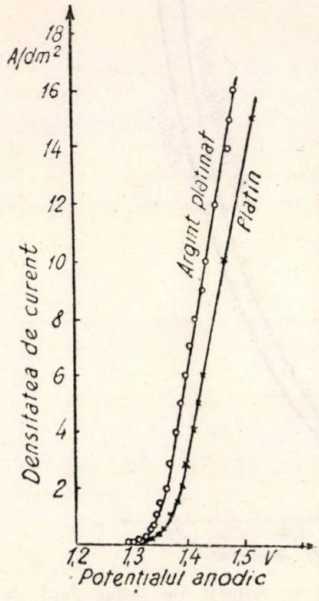


Fig. 4. Curbele de polarizare în soluţie saturată de clorură de potasiu la 20°C pe electrod de platin şi electrod de argint platinat.

Argintul manifestă o influenţă analoagă în prezenţa ionului potasiu şi la descărcarea ionului clor. Acest lucru rezultă din curbele de polarizare trasate pentru soluţia de clorură de potasiu saturată pe electrod de platin şi electrod de argint platinat (fig. 4).

În cazul electrodului de cupru platinat, rezultatele experimentale confirmă o comportare analoagă cu electrodul de argint platinat. Deosebirile care se înregistrează se datoresc influenţei specifice a cuprului, care neputîndu-se pasiva în aceeaşi măsură ca argintul, influenţează mai accentuat procesele anodice. În felul acesta se explică creşterea gradului de polarizare cu densitatea de curent pe electrodul de cupru platinat, în soluţiile de sulfat de amoniu şi mai ales în soluţia de clorură de amoniu. În soluţiile de sulfat de potasiu, electrodul de cupru platinat se comportă aproape identic cu cel de argint platinat.

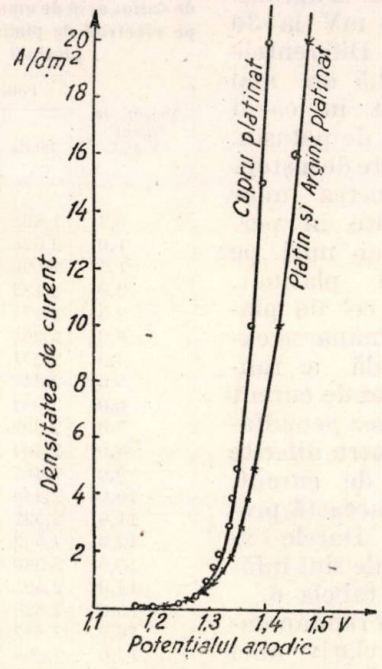


Fig. 5. Curbele de polarizare în soluţie saturată de clorură de amoniu la 20°C pe electrod de platin compact, electrod de argint platinat şi electrod de cupru platinat.

Tabela 4

Potenţialul anodic în funcţie de densitatea de curent în soluţie saturată de clorură de amoniu la 20°C pe electrod de platin compact, electrod de argint platinat şi electrod de cupru platinat

Densit. de curent A/dm²	Potenţial anodic		
	Platin compact	Argint platinat	Cupru platinat
0,1	1,175	1,170	1,217
0,2	1,234	1,230	1,245
0,3	1,263	1,255	1,268
0,5	1,289	1,285	1,285
1,0	1,314	1,301	1,301
1,5	1,327	1,324	1,315
2,0	1,335	1,332	1,328
3,0	1,356	1,349	1,341
4,0	1,369	1,366	1,345
5,0	1,381	1,379	1,353
6,0	1,390	1,383	1,364
10	1,424	1,422	1,376
15	1,462	1,443	1,392
20	1,470	1,456	1,398
25	—	1,477	1,413
30	—	—	1,422

Este cunoscut faptul că formarea persărurilor este favorizată de valori mari ale potenţialului de electrod. Făcînd abtracţie de rezistenţa la coroziune, faptul acesta explică folosirea cu precădere a electrodului de platin pe care oxigenul are o supratensiune mare şi a densităţilor de curent ridicate pentru care electrodul este mai polarizat.

Influenţa asupra randamentului de curent

Din analiza curbelor de polarizare pe ambii electrozi în diferite medii, se poate trage anticipat concluzia că randamentele în persăruri vor fi cu puţin inferioare pe electrozii platinaţi faţă de cei de platin compact.

În cazul soluţiei saturate de sulfat de potasiu, diferenţa între potenţialele de electrod pe electrodul platinat şi pe cel de platin este foarte mare, menţinîndu-se la densităţi peste 10 A/dm² între valorile de aproximativ 170 — 180 mV. Este de aşteptat deci ca la electroliza sulfatului de potasiu, randamentul în persulfat să fie apreciabil mai mic pe electrodul platinat decît pe cel de platin compact.

În cazul soluţiei de sulfat acid de amoniu, diferenţa polarizării celor doi electrozi este mult mai redusă. Se remarcă la început identitatea în comportarea celor doi electrozi. La 4 A/dm² se produce o diferenţiere relativ bruscă, după

care diferențele între potențialele dinamice ajung pînă la aproximativ 70 mV la 30 A/dm². Diferențele sînt de 2,5 ori mai mici decît în cazul sulfatului de potasiu. Și aici este de așteptat obținerea unor randamente în persulfat mai mici pe electrodul platinat, decît pe cel de platin. Determinarea experimentală a randamentelor de curent la obținerea persulfatului, pentru diferite densități de curent, confirmă această presupunere. Datele experimentale sînt înfățișate în tabela 6.

Întrucît randamentele sînt relativ mici pe ambii electrozi este natural să existe diferențe apreciabile între randamentele pe cele două categorii de electrozi, fapt care rezultă din datele înfățișate în tabelă. În cazul soluției saturate de sulfat de amoniu, cei doi electrozi: argint platinat și într-o oarecare măsură cupru platinat, au comportarea ideală, exprimată de electrodul de platin. Începînd de la valori foarte mici (sub potențialul de descărcare) ale densității de curent și pînă la valori foarte mari ale acesteia, polarizarea este practic aceeași pe cei trei electrozi, deci curbele de polarizare coincid. Din punct de vedere electrochimic, electrozii sînt identici.

În soluția saturată de clorat de potasiu, polarizarea este, după cum s-a arătat, mai mare pe platin decît pe argint platinat. Diferențele între potențialele dinamice ale celor doi electrozi se mențin între 60 și 70 mV. Și în acest caz este de așteptat obținerea unor randamente de curent mai slabe pe electrodul platinat față de cel de platin. Ca și la persulfatul de amoniu, datele experimentale confirmă această presupunere.

Tabela 5

Potențialul anodic în funcție de densitatea de curent în soluție de sulfat acid de amoniu la 20°C pe electrod de platin și argint platinat

Densit. de curent A/dm²	Potențial anodic	
	Platin	Argint platinat
0,4	1,898	1,898
1,0	2,028	2,036
1,5	2,090	2,099
2,0	2,132	2,141
2,5	2,174	2,195
3,0	2,208	2,204
4,0	2,271	2,224
5,0	2,317	2,258
6,0	2,354	2,308
7,0	2,392	2,342
8,0	2,434	2,363
9,0	2,467	2,400
10,0	2,488	2,434
11,0	2,522	2,459
12,0	2,543	2,480
13,0	2,580	2,509
14,0	2,591	2,526
15,0	2,626	2,553
16,0	2,647	2,582
17,0	2,668	2,597
18,0	2,685	2,614
19,0	2,698	2,631
20,0	2,710	2,647
21,0	2,727	2,656
22,0	2,744	2,673
23,0	2,756	2,681
24,0	2,769	2,693
25,0	2,777	2,706
30,0	2,827	2,752
40,0	2,894	2,815
50,0	2,936	2,861
60,0	—	2,886

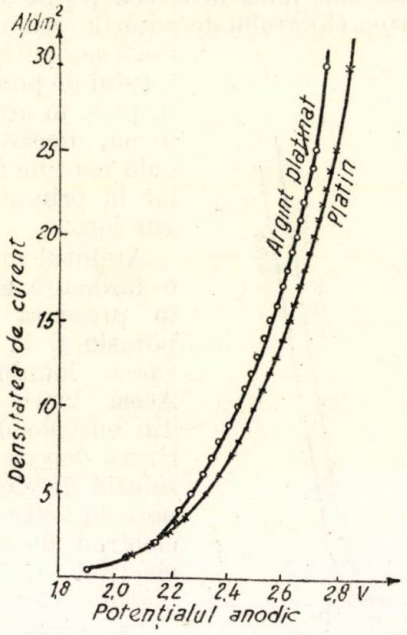


Fig. 6. Curbele de polarizare în soluție de sulfat acid de amoniu la 20°C pe electrod de platin și electrod de argint platinat.

Tabela 7

Potențialul anodic în funcție de densitatea de curent în soluție saturată de clorat de potasiu la 20°C pe electrod de platin și pe electrod de argint platinat

Densit. de curent A/dm²	Potențialul anodic	
	Platin	Argint platinat
0,1	1,805	1,805
0,2	1,886	1,858
0,3	1,928	1,885
0,4	1,950	1,911
0,5	1,980	1,937
0,6	2,001	1,954
0,7	2,022	1,971
0,8	2,039	1,984
0,9	2,056	2,001
1,0	2,078	—
1,1	2,090	—
1,2	2,111	2,048
1,3	2,127	—
1,4	2,137	2,073
1,5	2,150	—
1,6	—	2,095
2,0	2,231	2,171
3,0	2,308	2,222
4,0	2,359	2,274
5,0	2,397	2,320
7,0	2,444	2,392
10,0	2,516	2,457
15,0	2,580	2,520
20,0	2,600	2,530
30,0	2,653	2,559

Tabela 6

Randamentele de curent pe electrodul de platin și pe electrodul de argint platinat la obținerea persulfatului de amoniu, în funcție de densitatea de curent

Temperatura °C	Densitatea de curent A/dm²	Randamentul de curent %	
		Electrod de platin	Electrod de argint platinat
15	30	55	40
15	35	56	45,5
15	40	57	46,5

Rezistența electrozilor platinați la prepararea percloratului de potasiu și persulfatului de amoniu

Studiul polarizării și mai ales studiul randamentelor de curent indică posibilitatea înlocuirii electrozilor de platin prin electrozi platinați cu condiția ca aceștia

din urmă să reziste în mediul agresiv respectiv la densități de curent foarte ridicate. Verificarea rezistenței electrozilor platinați a arătat

Tabela 8

Randamentul de curent pe electrodul de platin și pe electrodul platinat la obținerea percloratului de potasiu în funcție de densitatea de curent

Temperatura °C	Densitatea de curent A/dm²	Randamentul de curent %	
		Electrodul de platin	Electrodul de argint platinat
19	30	93,5	92,6
19	35	95,5	94,9
19	40	97,5	95,0

neîndoelnic că aceștia nu rezistă în condițiile obținerii percloraților și persulfaților datorită porilor pe care îi are depozitul de platin pe argint și cupru.

S-a verificat rezistența electrozilor în funcție de grosimea depozitului de platin depus. Re-

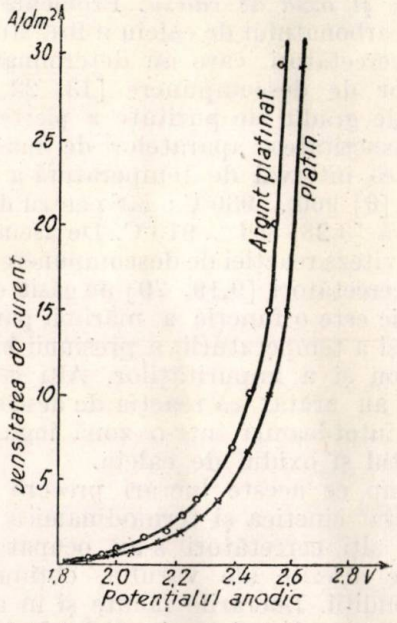


Fig. 7. Curbele de polarizare în soluție saturată de clorat de potasiu la 20°C pe electrod de platin și electrod de argint platinat.

zistența crește puțin cu grosimea stratului, dar chiar la grosimi mari ale acestuia nu se poate vorbi de fapt de o rezistență decît în intervale foarte scurte de timp. Deci din punct de vedere practic, independent de grosimea platinului depus, electrozii platinați nu pot înlocui electrozii de platin din cauza porilor care însoțesc, fără excepție, depunerile electrolitice de platin. În tabela 9 sînt indicate datele experimentale.

Tabela 9

Timpul de rezistență al electrozilor de argint platinați în funcție de grosimea stratului de platin

Grosimea stratului (microni)	Timpul de rezistență în minute	
	pentru perclorați	pentru persulfați
0,5	5	15
1,1	120	200
1,2	120	200
10,0	300	400

Electrozii de cupru platinați au o rezistență și mai mică. La prepararea percloraților, acești electrozi nu rezistă deloc.

Dacă stratul de platin este subțire (0,5) se remarcă după un timp relativ scurt de electroliză, gropițe adînci, care cîștigă în suprafață proporțional cu timpul de electroliză. În cazul depozitelor mai groase (1,2—10) împrejurul porului, platinul se desprinde de argint și se formează o proeminență, care rezistă un timp, apoi se rupe, iar argintul rămîne complet descoperit.

Concluzii

1. Din studiul randamentelor de curent la obținerea persulfaților și percloraților, precum și din studiul polarizării în medii de sulfați, clorați și cloruri rezultă că, din punct de vedere electrochimic, comportarea electrozilor platinați nu diferă prea mult de comportarea electrozilor de platin.

2. Polarizarea anodică pe electrozii platinați este influențată de doi factori : a) natura metalului de bază și b) cationul prezent în soluție, abstracție făcînd de concentrație și factorii fizici.

3. Cercetările experimentale coincid și confirmă teoria emisă de Izgarîșev și Petrova privind influența cationilor asupra polarizării anodice în soluțiile de sulfați.

4. Din punct de vedere practic, electrozii de platin nu pot fi înlocuiți prin electrozii platinați, deoarece depozitele de platin electrolitic sînt totdeauna poroase, fapt care face ca electrozii platinați să nu reziste decît un timp foarte scurt.

Bibliografie

[1] *Lainer V. I.* și *Kudriarțev N. T.* : Bazele Galvanostegiei, vol. II, Moscova, 1946.
[2] *Pfanhauser W.* : Galvanotehnica, Leipzig, 1941.
[3] *Keitel W.* și *Zschigner H. F.* : Trans. Electrochem. Soc. 59, 273—5, 1931, Patent american 1 779 436 și 1 779 457 28.X.1930.
[4] *Koehler W. A.* : Applications de l'electrochimie, Paris 1950
[5] *Izgarișev A. N.* și *Petrova A. A.* : Jurnal Fiziceskoi Himii nr. 7, 1950.

CONTRIBUȚII LA PROBLEMA STUDIERII VITEZEI DE DECANTARE A CARBONATULUI DE CALCIU, LA FABRICAREA SODEI CAUSTICE PRIN CAUSTIFICARE

Ing. A. KALMAN și ing. MARINELA MAN
Laureat al Premiului de Stat

A. Fabricarea sodei caustice prin caustificare și problema calității varului și a decantării carbonatului de calciu

I. *Factorii care influențează procesul de caustificare a carbonatului de sodiu.* Caustificarea carbonatului de sodiu are loc conform reacției :

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + 2NaOH$$

Bazele fizico-chimice ale acestei reacții sînt bine cunoscute din diferite studii [11, 14, 24 32]. De asemenea, se posedă o practică industrială vastă în domeniul fabricării sodei caustice prin metoda caustificării.

Între factorii mai importanți care influențează procesul de caustificare, menționăm [1] :

— Temperatura, are o însemnătate dublă, ea influențînd atît asupra vitezei de reacție, cît și asupra gradului de caustificare. Scăderea temperaturii sub 60 ... 70°C lungește destul de mult reacția de caustificare. La ridicarea temperaturii, solubilitatea hidroxidului de calciu se micșorează, iar cea a carbonatului de calciu se mărește, însă influența acestor solubilități din punct de vedere practic este scăzută.

— Concentrația : din condițiile de echilibru ale reacției rezultă că se obțin randamente mai bune la concentrații mai joase. Astfel : [1]

Concentrația soluției de Na_2CO_3	% de caustificare după Goodwin	% obținute de caustificare	
		Cu cantit. teoretică de var	Cu o cantitate de var de 20% exces față de teoretic
0,5 *n*	99,4	92,1	98,6
1,0 *n*	99,0	91,5	98,0
2,0 *n*	97,0	90,7	95,9
3,0 *n*	93,0	90,2	92,5
4,0 *n*	88,0	87,1	88,3
5,0 *n*	81,0	84,2	83,4

— Conținutul de oxid de magneziu din var are un efect negativ asupra caustificării, întrucît el nu poate caustifica soluția de carbonat de sodiu din cauza solubilității sale scăzute în raport cu carbonatul de magneziu.

II. *Factorii care influențează procesul de decantare a carbonatului de calciu.* Factorii care influențează viteza de decantare a carbonatului de calciu de la caustificare sînt :

1. Regimul de ardere a pietrei de var : *a*) temperatura de ardere, *b*) durata arderii.

2. Metoda de stingere a varului : *a*) cantitatea de apă utilizată, *b*) temperatura, *c*) felul agitării.

3. Metoda de caustificare : *a*) durata, *b*) temperatura, *c*) excesul de var sau de sodă, *d*) felul agitării.

4. Sursa de piatră de var : *a*) compoziția chimică, *b*) constituția fizică.

III. *Schimbări în structura fizică a carbonatului de calciu în timpul descompunerii și dimensiunile elementelor structurale de carbonat de calciu și oxid de calciu.* Problema descompunerii carbonatului de calciu a fost studiată de diferiți cercetători, care au determinat curbele proceselor de descompunere [13, 22, 28]. În funcție de gradul de puritate a pietrei de var și de exactitatea aparatelor de măsură, s-a obținut ca interval de temperatură a disocierii primare [6] 900 ... 930°C ; iar pentru disociarea secundară [3,28] 894 ... 915°C. De asemenea, s-a cercetat viteza reacției de descompunere [15, 16].

Unii cercetători [9,19, 29] au găsit că viteza de reacție este o funcție a mărimii particulelor precum și a temperaturii, a presiunii bioxidului de carbon și a impurităților. Alți cercetători [10, 36] au arătat că reacția de descompunere are loc întotdeauna într-o zonă îngustă între carbonatul și oxidul de calciu.

În timp ce aceste lucrări precum și altele au cercetat cinetica și termodinamica obținerii varului, alți cercetători s-au ocupat de proprietățile diferite ale varului, obținut în diferite condiții. Lucrările făcute și în acest domeniu sînt multe și variate. În lucrările sovietice recente [4, 12] se dau următoarele date despre scihmbarea greutății specifice a varului în funcție de temperatura de ardere

Temperatura de ardere °C	800	900	1000	1100	1200	1300
Greut. specifică g/cm³	2,75	3,16	3,26	3,27	3,30	3,35

La arderea pietrei de var au loc o serie de schimbări în structura sa fizică. Forma elementului structural la carbonatul de calciu, este romboedrică și în timpul calcinării trece în formă cubică de CaO. Dimensiunile elementului de $CaCO_3$ sînt de 6,36 Å, în timp ce elementul structural de CaO are 4,79 Å. Cînd piatra de var se calcinează puternic, dimensiunile și forma elementelor structurale de CaO nu se schimbă, însă elementele se unesc și golurile dintre ele încep să se umple. Are loc o

comprimare și elementele structurale se fac mai grele, greutatea specifică se ridică pînă la 3,4 g/cm³. Volumul varului reprezintă 43,4% din volumul corespunzător al pietrei de var [4]. În medie, la arderea pietrei de var se degajă circa 40 %din greutate, bioxid de carbon. Prin aceasta volumul pietrei de var se micșorează cu circa 15% ajungînd pînă la 20% în cazul unei temperaturi normale de ardere. În cazul unor temperaturi ridicate se ajunge pînă la 40%. În timpul hidratării elementele structurale de CaO se descompun și din fiecare se formează cîte patru elemente structurale de $Ca(OH)_2$. Dimensiunea elementului structural de $Ca(OH)_2$ este de 3,52 Å, în timp ce dimensiunea CaO este de 4,79 Å. Astfel cele patru elemente structurale noi ocupă un loc mai mare decît CaO inițial.

IV. *Studiul varului prin metoda de difracție cu raze X.* Diferiți cercetători au făcut studii [8] cu metoda de difracție cu raze X pentru a răspunde la anumite probleme practice ale precizării comportării varului ars în diferite condiții. S-a stabilit o diferență structurală clară între varurile arse în condiții diverse. Piatra de var începe să se disocieze în aer la 550°C și este complet disociată în jurul lui 950...1 000°C în atmosfera din cuptor cu presiunea respectivă de bioxid de carbon. În cuptoarele de var industriale arderea se realizează la circa 1 200°. Astfel, în cele mai multe cazuri, varul industrial obișnuit este supraars. Supraarderea varului este legată de o contracție de volum, asociată cu creșterea cristalelor individuale de oxid de calciu. Viteza de creștere a acestor cristale se mărește cu ridicarea temperaturii. Astfel, temperaturile ridicate supraard repede varul, în timp ce de exemplu, o calcinare la 1100°C timp de 12 ore nu are un astfel de efect. Creșterea cristalelor corespunzătoare la supraardere, poate fi urmărită cu metoda de difracție cu raze X. În cazul unei arderi moderate, liniile de difracție sînt continue, arătînd un număr foarte mare de cristale individuale foarte mici. În cazul supraarderii, liniile sînt compuse din puncte destul de accentuate pentru a putea fi numărate, aceasta fiind rezultatul unui număr mai mic de cristale individuale destul de mari. Între aceste două cazuri extreme există o serie de cazuri intermediare.

B. Lucrări experimentale executate

V. *Modul de lucru.* Calcarul cu care s-a lucrat a avut următoarea compoziție

P.C.	43,26%
SiO_2	0,34
CaO	55,39
MgO	0,16
SO_4	0,20

Această compoziție care arată un conținut scăzut de impurități, este caracteristică multor zăcăminte mari din țară.

Piatra de var a fost calcinată în cuptor electric de laborator. S-au făcut calcinări la diverse temperaturi, cuprinse între 900 ...1200°C. Regimul de încălzire a materialului a fost următorul : pînă la atingerea temperaturii maxime au fost necesare circa 4 ore și 30 de minute, materialul fiind apoi ținut la această temperatură timp de 3 ore. Oxidul de calciu obținut a fost lăsat în cuptor pentru a se răci, timp de circa 6 ore.

Leșia caustică cu care s-a lucrat a avut compoziția :

NaOH 33,3 g/l corespunzînd la 16,65 DN (unitate convențională în industria sodei calcinate
Na_2CO_3 168 g/l corespunzînd la 63,35 DN
Na_2SO_4 22,9 g/l corespunzînd la 6,45 DN
Na_2SiO_3 2,55 g/l corespunzînd la 0,23 DN
NaCl 0,77 g/l corespunzînd la 0,263 DN

Caustificările s-au făcut într-un balon de sticlă de 2 litri, menținîndu-se temperatura în timpul caustificării la 96 ... 98°C. S-a lucrat pe probe de leșii de 1 litru încălzite pînă la 80°C, înainte de a fi introduse în reacție. Excesul de CaO întrebuințat a fost de 2 DN, corespunzînd modului de lucru din industria sodei. Reacția fiind exotermă, temperatura s-a ridicat la 96°C, ea fiind apoi menținută în tot timpul caustificării.

Caustificarea s-a făcut cu agitare mecanică constantă pentru toate încercările. Durata unei caustificări a fost de două ore, după care timp conținutul balonului s-a transvazat în două vase de laborator pentru a urmări decantarea suspensiei de carbonat de calciu. La unul din pahare, temperatura s-a menținut constantă în tot timpul decantării. Cel de al doilea pahar s-a lăsat să se răcească, astfel că la sfîrșit temperatura a ajuns la 40°C.

VI. *Factorii care s-au variat în lucrările experimentale executate.* În prezenta lucrare s-a urmărit un număr restrîns de factori care influențează viteza de decantare, și anume :

a) influența expunerii la aer a varului ars înainte de caustificare ;

b) influența expunerii la aer a varului asupra creșterii conținutului în CO_2 ;

c) influența expunerii la aer a varului asupra hidratării oxidului de calciu ;

d) influența temperaturii la care se face decantarea ;

e) influența temperaturii de ardere a $CaCO_3$.

VII. *Rezultatele obținute.* Precum s-a arătat, s-au făcut calcinări la 900, 1 000, 1 100 și 1 200°C, obținîndu-se astfel patru probe de oxid de calciu, Cu fiecare din aceste probe s-au făcut cinci caustificări, și anume : fără expunere la aer și cu expunere la aer timp de 24, 48, 72 și 96 ore (într-un caz 120 ore). De asemenea, s-a urmărit la probele de var expuse la aer creșterea conținutului de CO_2 și gradul de hidratare a varului. Rezultatele obținute sînt redate grafic în diagramele 1 — 15.

Pentru ușurința identificării, varul calcinat

la 900° s-a notat cu *A*, cel la 1 000° cu *B*, la 1 100° cu *C* și la 1 200°C cu *D*.

În diagrama din fig, 1 se redau rezultatele obținute cu un var calcinat la 900°C (*A*) cu

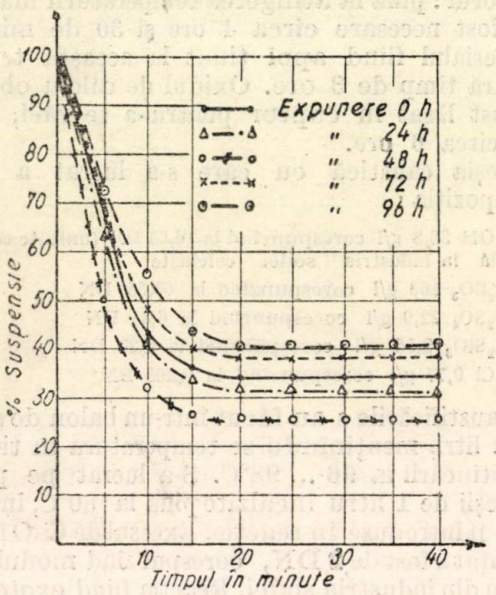


Fig. 1. Var calcinat la 900°C (*A*).

care s-au făcut caustificări după diferite timpuri de expunere la aer (0, 2 ', 48, 72 și 20 ore). În abscisă se dă timpul în minute, iar în ordonată procentajul de suspensie de carbonat de calciu. Din diagramă se vede că rezultatul

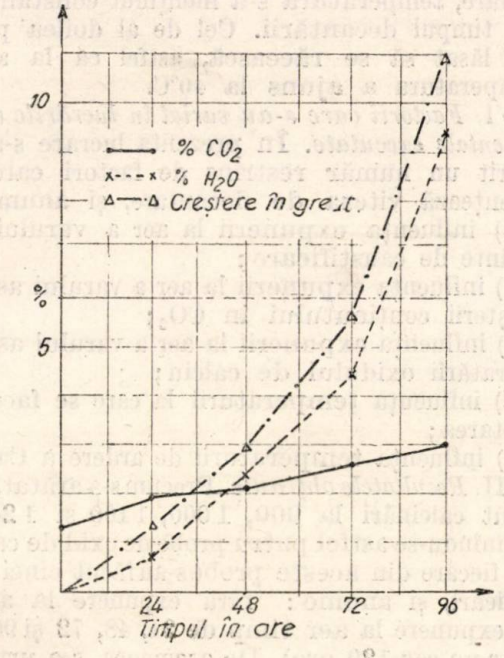


Fig. 2. Expunerea la aer a varului (*A*).

cel mai bun s-a obținut în cazul unei expuneri a varului înainte de caustificare, timp de 48 ore, iar decantarea cea mai slabă a fost în cazul unei expuneri de 120 ore. Considerînd că decantarea s-a terminat, din punct de vedere practic, după 30 de minute, în cazul expunerii prealabile a

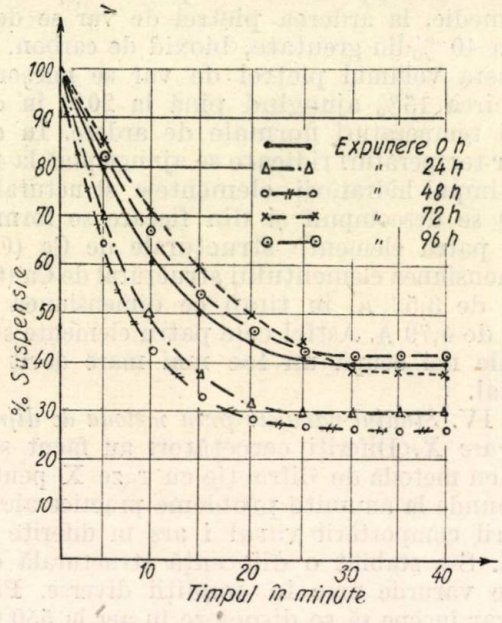


Fig. 3. Var ars la 1 000°C (*B*).

varului timp de 48 ore, se ajunge la 20% volum de suspensie, iar în cazul expunerii varului timp de 120 ore se ajunge la 2%, adică volumul suspensiei crește de 1,8 ori.

În diagrama din fig. 3 se redau rezultate

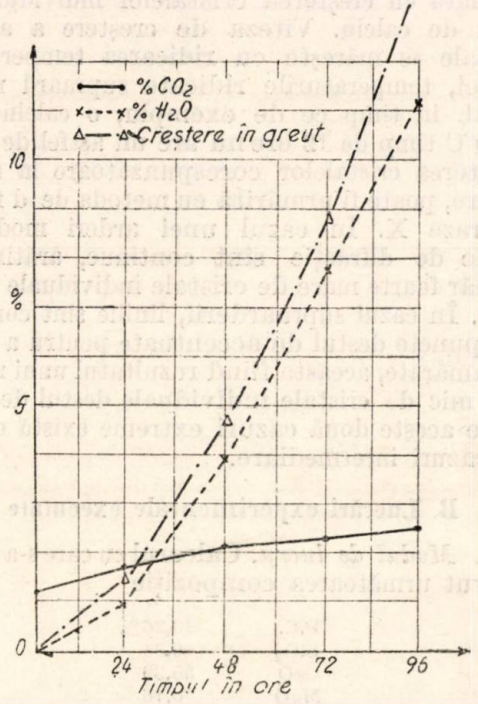


Fig. 4. Expunerea la aer a varului (*B*).

similare obținute în cazul unui var calcinat la 1 000°C (*B*). Și în această diagramă cele

cinci curbe reprezintă rezultate de decantare cu aceeași probă de var expusă la aer înainte

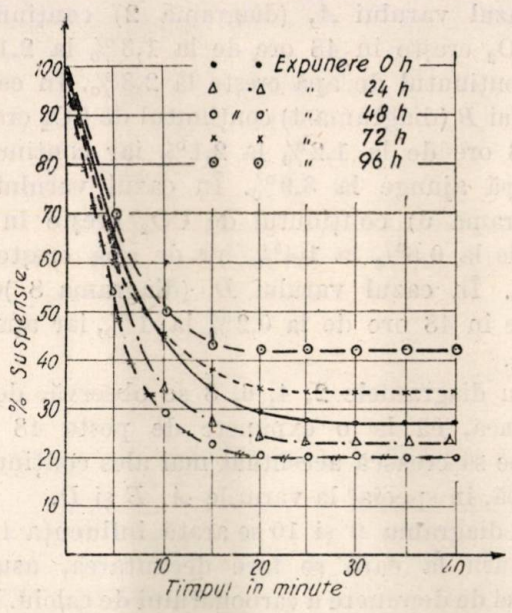


Fig. 5. Var calcinat la 1 100°C (*C*).

de caustificare (0. 24,48, 72, 96 ore); precum se constată și din această diagramă, decantarea optimă s-a obținut cu un var expus 48 ore,

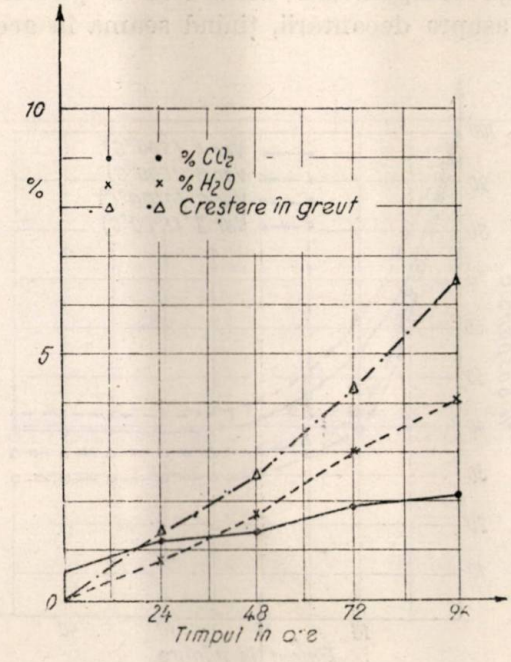


Fig. 6. Expunerea la aer a varului calcinat la 1 100°C.

iar decantarea cea mai slabă cu un var expus timp de 96 ore.

În diagrama din fig. 5 se redau rezultatele decantărilor cu un var calcinat la 1 100°C (*C*) care a fost, de asemenea, expus înainte de caustificare la aceleași intervale de timp. Și în acest caz, decantarea cea mai bună s-a obținut pentru un timp de expunere de 48 ore, iar cea mai slabă la un timp de 96 ore. În cazul

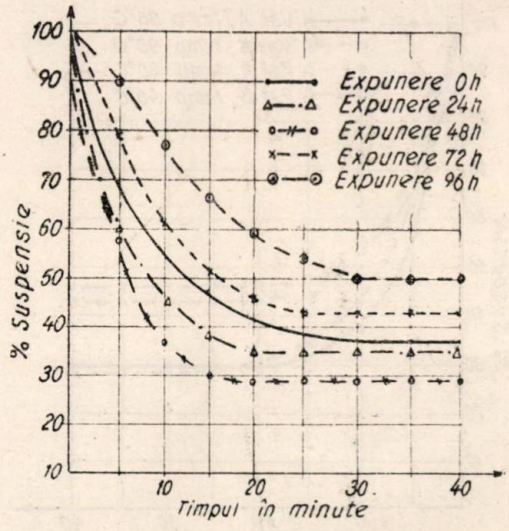


Fig. 7. Var calcinat la 1 200°C (*D*).

expunerii 48 ore, după 30 de minute se ajunge la un volum de 21% suspensie, iar în cazul expunerii timp de 96 ore la 36,5%, adică volumul suspensiei crește de 1,73 ori.

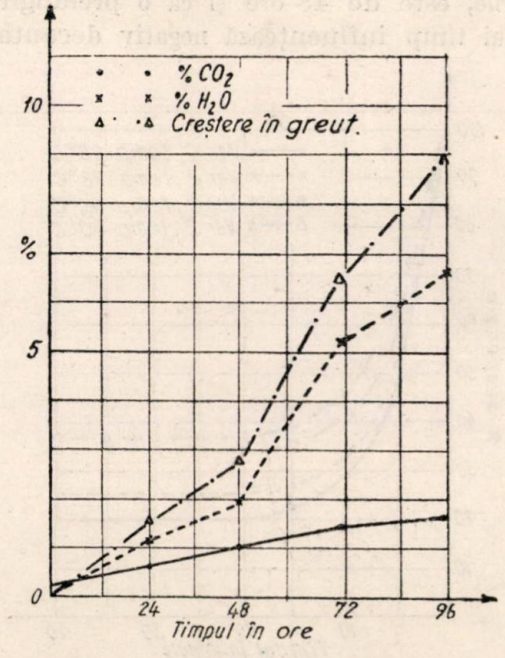


Fig. 8. Expunerea la aer a varului calcinat la 1 200°C.

În diagrama din fig. 7 se redau rezultatele obținute cu un var calcinat la 1200°C (*D*). Și în acest caz rezultatele cele mai bune de decantare s-au obținut pentru o expunere de 48 ore, iar cele mai slabe pentru expunerea de 96 ore.

Din cele de mai sus rezultă că expunerea la aer a varului înainte de caustificare este un factor care influențează asupra decantării

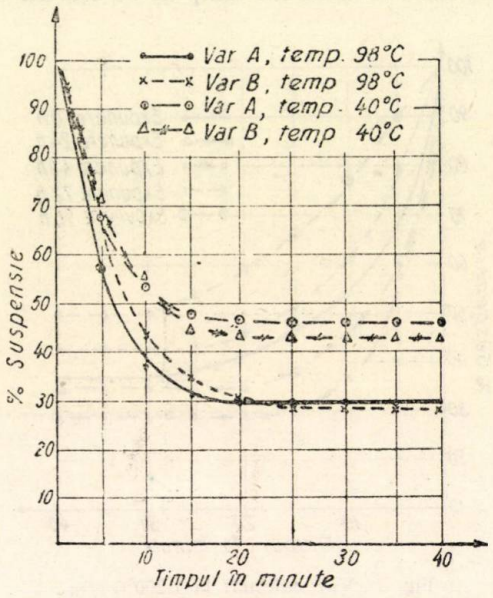


Fig. 9. Influența temperaturii asupra vitezei de decantare.

$CaCO_3$ format. Din diagramele 1, 3, 5, 7, se vede clar că timpul de expunere optim în toate cazurile, este de 48 ore și că o prelungire a acestui timp influențează negativ decantarea.

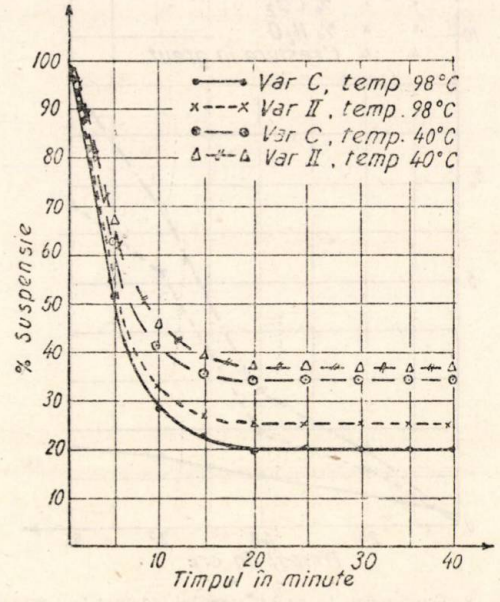


Fig. 10. Influența temperaturii asupra vitezei de decantare.

Din diagramele 2, 4, 6, 8 se vede influența expunerii la aer a varului calcinat, asupra creșterii conținutului în CO_2 și asupra hidratării CaO. Din aceste diagrame se vede că o expunere pînă la 48 ore, produce o creștere relativ mică a conținutului de CO_2 și a hidratării. Astfel, în cazul varului *A*, (diagrama 2) conținutul de CO_2 crește în 48 ore de la 1,3% la 2,1%, iar conținutul de apă crește la 2,3%. În cazul varului *B* (diagrama 4) conținutul de CO_2 crește în 48 ore de la 1,2% la 2,1% iar conținutul de apă ajunge la 3,9%. În cazul varului *C* (diagrama 6) conținutul de CO_2 crește în 48 ore de la 0,6% la 1,4%, iar de apă crește la 1,7%. În cazul varului *D* (diagrama 8)CO_2 crește în 48 ore de la 0,2% la 1%, iar apa la 1,9%.

Din diagramele 2, 4, 6, 8 se observă, de asemenea, că la o expunere de peste 48 ore începe să crească accentuat mai ales conținutul în apă, în special la varurile *A*, *B* și *D*.

În diagrama 9 și 10 se arată influența temperaturii la care se face decantarea, asupra vitezei de depunere a carbonatului de calciu. Din aceste diagrame se vede că în toate cazurile var ars la diverse temp raturi 900 ... 1200°C) decantarea la cald dă rezultate accentuat mai bune față de aceea la rece.

În diagramele din fig. 11—15, se arată influența temperaturii de ardere a pietrei de var, asupra decantării, ținînd seama în același

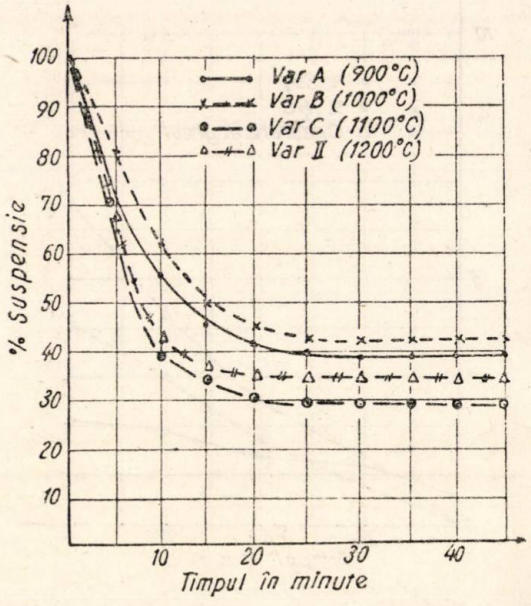


Fig. 11. Comportarea varului calcinat la diverse temperaturi. Timp de expunere 0h.

timp de diversele timpuri de expunere a oxidului de calciu (de la 0 la 96 ore). Din aceste diagrame se vede că în toate cazurile (indiferent de timpul de expunere) temperatura de

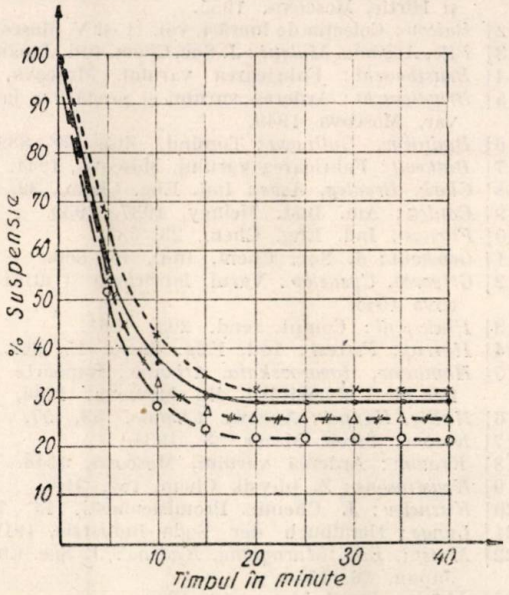


Fig. 12. Comportarea varului calcinat la diverse temperaturi. Timp de expunere 24 h.

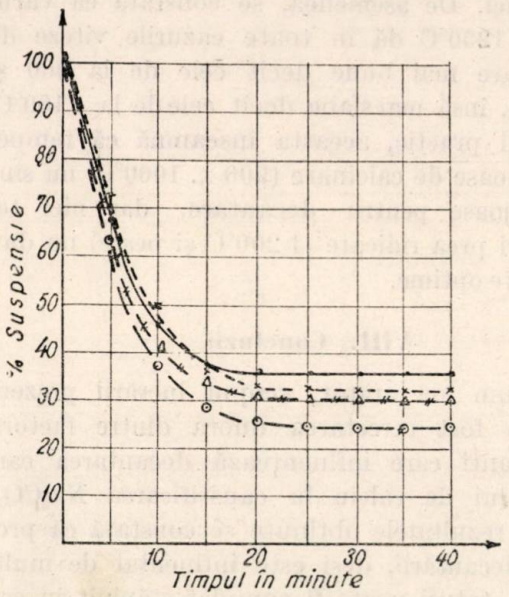


Fig. 13. Comportarea varului calcinat la diverse temperaturi. Timp de expunere 48 h.

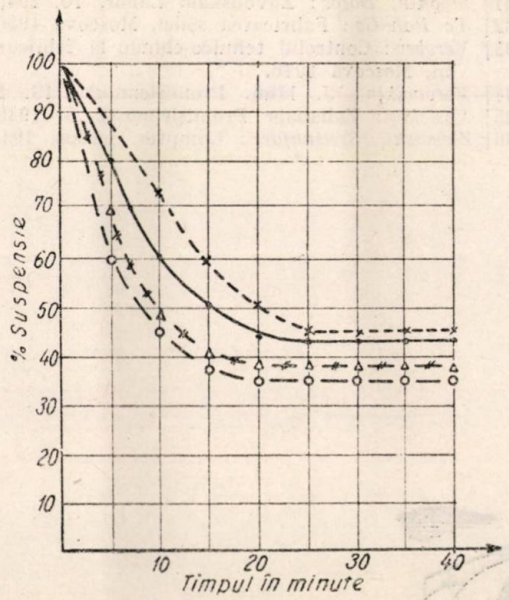


Fig. 14. Comportarea varului calcinat la diverse temperaturi. Timp de expunere 72 h.

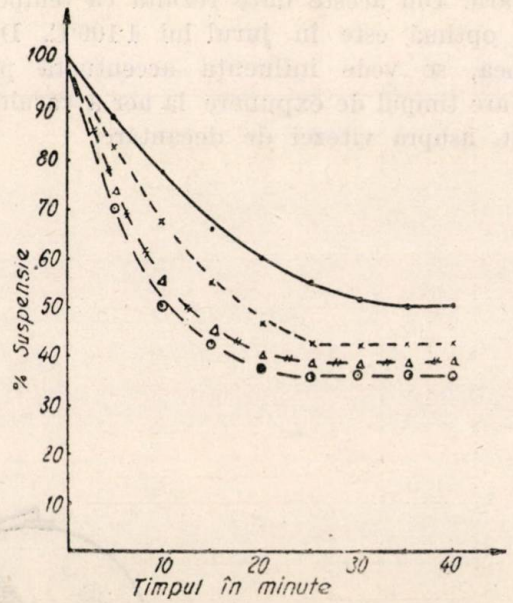


Fig. 15. Comportarea varului calcinat la diverse temperaturi .Timp de expunere 96 h (pentru varul (*A*) 120 h).

Notațiile diagramelor 12, 13, 14, 15 corespund celor din diagrama 11.

calcinare optimă), din punct de vedere al decantării) este de 1100°C. În toate cazurile varul ars la 900 și 1 000°C dă viteze de decantare mai mici. De asemenea, se constată că varul ars la 1200°C dă în toate cazurile viteze de decantare mai bune decît cele de la 900 și 1 000°C, însă mai slabe decît cele de la 1 100°C. În mod practic, aceasta înseamnă că temperaturi joase de calcinare (900 ... 1000°C) nu sînt avantajoase pentru decantare, dar nici teperaturi prea ridicate (1 200°C și peste) nu dau rezultate optime.

VIII. Concluzii

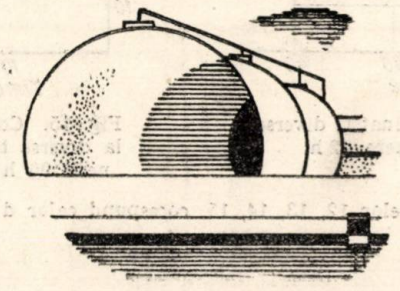
Precum s-a arătat, scopul lucrării prezentate, a fost cercetarea unora dintre factorii importanți care influențează decantarea carbonatului de calciu la caustificarea Na_2CO_3.

Din rezultatele obținute se constată că procesul decantării, deși este influențat de mulți factori, totuși poate fi complet stăpînit în caz că se controlează riguros regimul de ardere a pietrei de var, precum și ceilalți factori care influențează decantarea.

Din datele experimentale se vede influența mare a regimului de calcinare a varului asupra decantării. Din aceste date rezultă că temperatura optimă este în jurul lui 1100°C. De asemenea, se vede influența accentuată pe care o are timpul de expunere la aer a varului calcinat, asupra vitezei de decantare.

Bibliografie

[1] *Alexeev, Gratovschi, Finkerstein, Chudorekov*: Lucrări ale Institutului de Cercetări ale Industriei de Celuloză și Hîrtie, Moscova, 1955.
[2] *Baicov*: Colecția de lucrări, vol. II -și V, Moscova, 1948.
[3] *Bito, Aoyama, Matsui*: J. Soc. Chem. Ind. Japan, 35, 191.
[4] *Brusilovschi*: Fabricarea varului, Moscova, 1954.
[5] *Brusilovschi*: Arderea varului și pregătirea laptelui de var, Moscova 1949.
[6] *Budnicov, Gulinova*: Tomind, Ztg, 60—889.
[7] *Bulkevit*: Fabricarea varului, Moscova, 1944.
[8] *Clark, Bradley, Asbe*: Ind. Eng. Chem., 32, 972.
[9] *Conley*: Am. Inst. Meiney, 1037, 1939.
[10] *Furnas*: Ind. Eng. Chem. 23, 534.
[11] *Goodwin*: J. Soc. Chem. Ind., 45, 360.
[12] *Grigorev, Cuznețov*: Varul, fabricarea și utilizări, Moscova 1945.
[13] *Hackspyll*: Compt. rend. 203, 1261.
[14] *Harrup, Forrest*: Ind. Eng. Chem. 15, 362.
[15] *Homiacov, Ivorovskaia, Arbuzov*: Rapoarte științifice ale Universității din Moscova, 1936, 6, 77.
[16] *Huttig, Kappel*: Angew. Chemie, 53, 57.
[17] *Koslov*: Stroit Mater: 8, 1934.
[18] *Kramm*: Arderea varului, Moscova, 1948.
[19] *Krustinsons*: Z. physik Chem, 150, 310.
[20] *Kuznețov*: J. Chemic. Promislennosti, 14, 1333.
[21] *Lunge*: Handbuch der Soda Industrie, 1916
[22] *Matsui, Bito, Murayama, Kadono*: J. Soc. Chem. Ind. Japan, 36, 155.
[23] *Murin*: Stroit Mater, 10, 1932.
[24] *Olsen, Direnga*: Ind. Eng. Chem. 33, 204.
[25] *Petrov*: Okrain, Chem. J. 89, 1933.
[26] *Potapenko*: j. Pricl. Chim. 6—7, 1932.
[27] *Pozin*: J. Chimic. Promislenosti, 12, 43.
[28] *Southard, Royster*: J. Phys. Chem. 40, 1936.
[29] *Splichal, Skramovsky*, Gall: Colecția de Comunicări de Chimie din Cehoslovacia, 9, 302.
[30] *Staly, Greenfeld*: Ind. Eng. Chem. 41, 520.
[31] *Stognin, Doros*: Zavodskaia Labor, 10, 1949.
[32] *Te Pan Go*: Fabricarea sodei, Moscova 1950.
[33] *Vorobev*: Controlul tehnico-chimic la fabricarea varului, Moscova 1946.
[34] *Voroncikin*: J. Him. Promișlennosti, 13, 154.
[35] *Vostokov*: Zahanaia Promișlennosti, 5, 1948.
[36] *Zavadski, Bretsnajder*: Comptes rendus, 194, 1160.



FIBRA POLIESTERICĂ

Ing. RODICA ISTRĂȚOIU

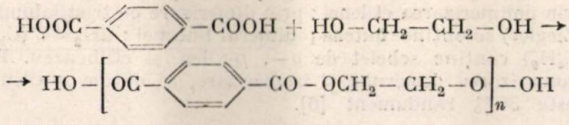
Producția de fibre sintetice este în permanentă dezvoltare în toate țările lumii. Se caută in general să se realizeze noi tipuri de fibre sintetice care să se apropie în comportarea exterioară de fibrele naturale, dar care să aibă în același timp proprietățile specifice fibrelor sintetice.

În acest sens, o răspîndire în continuu progres au căpătat-o fibrele poliesterice, a căror însușire principală este buna lor compatibilitate cu lîna. Fibrele poliesterice prezintă un interes deosebit pentru țara noastră, deoarece ele pot fi obținute pornind de la trei baze de materii prime independente : petrolul, metanul, subprodusele cocserillor.

Pentru executarea Directivelor Congresului al II-lea al PMR care indică o dezvoltare a fibrelor sintetice de 6 — 7 mii t/an în al doilea cincinal, credem că va fi necesar să realizăm în țara noastră și o producție de fibre sintetice poliesterice. În acest sens arătăm mai jos care vor fi posibilitățile practice de realizare.

I. Structura poliesterilor

Reprezentantul principal al fibrelor poliesterice este produsul obținut prin policondensarea glicolului cu acidul tereftalic :



Obținerea poliesterilor liniari prin reacția de policondensare a acizilor bibazici cu glicoli sau prin polimerizarea oxiacizilor, a fost realizată încă înainte de 1929. Lucrările lui Carothers [1] ale lui Batzer [2] și Korșak [3], cuprind aproape întreg domeniul de cercetare al formării poliesterilor, atît din punct de vedere preparativ, cît și cinetic și structural. Datorită acestui fapt, poliesterii formează domeniul cel mai cunoscut în chimia macromoleculelor.

Nu toți poliesterii preparați de cercetătorii amintiți au putut fi folosiți ca fibre sintetice cu valoare textilă, deoarece numai unii dintre ei îndeplineau condițiile necesare pentru a fi filabili.

Capacitatea de filare a unui poliester depinde în primul rînd de lungimea macromoleculei. S-a dovedit că nu se poate fila un poliester dacă greutatea moleculară a acestuia nu atinge 7 000 ; posibilitatea de filare la rece nu apare decît la o greutate medie de cel puțin 9 000. Rezistența la rupere și flexibilitatea firului nu apare decît la o greutate moleculară de 12 000 (lungimea moleculei de cel puțin 1 000 Å).

Pentru a da fibre, poliesterul trebuie de asemenea, să aibă capacitatea de a cristaliza. Capacitatea de cristalizare este dependentă de un înalt grad de simetrie în unitatea structurală. Prezența unui compus substituit în lanț (de exemplu metil, fenil) și amestecul întîmplător al unităților structurale care are loc de exemplu dacă poliesterul este preparat dintr-un glicol și doi acizi diferiți, diminuează tendința de cristalizare.

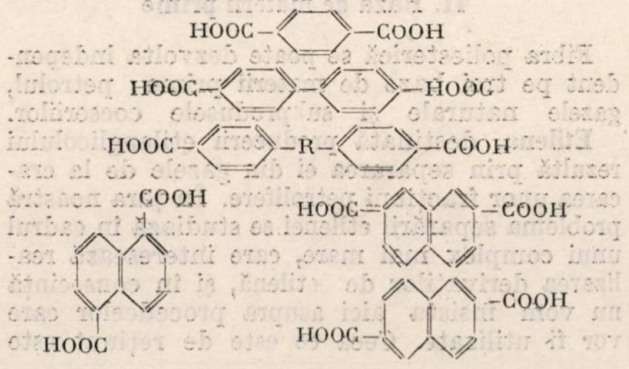
Cristalizarea poliesterilor liniari arată că macromolecula este compusă din elemente de structură identice care se repetă periodic și că aceste elemente — respectiv lanțurile lungi formate din ele — sînt aranjate în fascicole paralele, care conferă moleculei maximum de forță de coe iune.

Batzer susține că prin ipala proprietate a unui poliester filabil nu este lungimea moleculei, ci numărul mare de grupe polare care dau legături de hidrogen între macromoleculele ce constituie fibra ; aceste legături sînt favorizate în special în moleculele cristalizate. Forțele secundare ce apar între lanțurile de poliesteri — forțe de tip Van der Waals — sînt foarte mici în comparație cu energia legăturilor primare (mărimea lor este de 100 ori mai mică decît energia legăturii C-C), totuși în cazul unei molecule de lungime corespunzătoare și de configurație favorabilă, suma lor poate să fie foarte mare.

Deci, numai anumiți poliesteri sînt apți pentru filare.

Poliesterii alifatici, dat fiind punctul de înmuiere coborît și slaba rezistență la hidroliză, nu au căpătat o importanță tehnică pentru fibre sintetice.

Deosebit de bine se pretează pentru filare poliesterii bazați pe acizii aromatici dicarboxilici simetrici și glicoli, ca de exemplu

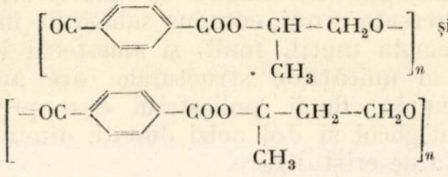


în care

$$R = -(CH)_n, -O(CH_2)_n O-, -S(CH_2)_2S-, -CH_2OCH_2-,$$
$$-OC_6H_4-, \quad -O-, \quad -S-, \text{ etc.}$$

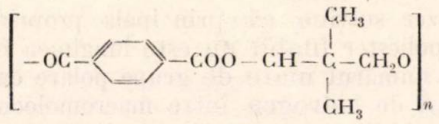
Dintre glicoli, rezultate optime au dat glicolii liniari, etilenglicolul, hexametilenglicolul, etc.

Glicolii conținînd grupe metil laterale, dau polimeri înalți, însă dacă grupa metil este dispusă asimetric, polimerii au punct de topire scăzut. De exemplu, poliesterii obținuți din condensarea acidului tereftalic cu 1,2 propilenglicol și 1,3 butilenglicol cu structura :



nu au valoare ca fibre, deoarece prezența grupei metil în poziții asimetrice produce dezordini structurale și dificultăți la cristalizare.

Dimpotrivă, dacă sînt introduse două grupe metil, așa încît să fie plasate simetric (ca de exemplu 2,2-dimetiltrimetilenglicolul)



ordinea structurală este posibilă și poliesterul este cristalin și capabil de filare.

Condensarea etilenglicolului cu acid tereftalic hidrogenat (acid ciclohexandicarboxilic) dă un polimer necristalin, care este de fapt un copoliester, datorită izomerilor cis și trans ai acidului dicarboxilic.

Cel mai simplu poliester apt pentru fibre sintetice pe baza considerentelor de mai sus, va fi deci cel care va porni de la acidul bibazic simetric, aromatic, cel mai simplu, acidul tereftalic și etilenglicolul; de altfel este singurul care se prepară astăzi la scară industrială. Obținută pentru prima dată abia în 1946, fibra poliesterică este astăzi cel mai apreciat înlocuitor de lînă datorită însușirilor sale excepționale.

II. Baza de materii prime

Fibra poliesterică se poate dezvolta independent pe trei baze de materii prime : petrolul, gazele naturale și subprodusele cocseriilor.

Etilena, destinată producerii etilenglicolului rezultă prin separarea ei din gazele de la cracarea unor fracțiuni petrolifere. În țara noastră problema separării etilenei se studiază în cadrul unui complex mai mare, care interesează realizarea derivaților de etilenă, și în consecință nu vom insista aici asupra procedeelor care vor fi utilizate. Ceea ce este de reținut este faptul că pentru o producție chiar importantă de fibre poliesterice, necesarul de etilenă nu prezintă o problemă în țara noastră.

Materia primă pentru acidul tereftalic, ***p*-xilenul** se găsește în amestec cu ceilalți izomeri, atît în fracțiunea ul iul ușor de la distilarea gudroanelor de cărbuni, cît și în fracțiunea aromatică din țiței, rămasă de obicei de la distilarea toluenului.

Compoziția xilenului tehnic diferă după originea materie prime, dar, în general, *meta*-xilenul este în proporție mai mare decît *orto* și *para*. Amestecul mai conține etilbenzen și o serie de hidrocarburi alifatice distilînd și ele între 125...145°C. Xilenul tehnic „pur" standard, trebuie să distile în proporție de 97% pînă la 142° (cu 5% cel mult înainte de 138°C).

Fracțiunea xilenică din petrolul romînesc conține : 26% etilbenzen, 24% *o*-xilen, 42% *m*-xilen și 8% *p*-xilen [4].

O examinare recentă a metodelor de separare a xilenilor a fost făcută în această revistă [5]. In general, metodele de separare diferă după cum se urmărește obținerea *o*—, *m*— sau *p*— xilenului.

Metodele chimice folosesc sulfonarea selectivă a amestecului de xileni urmată de hidroliza selectivă a acizilor sulfonici obținuți. In același sens se utilizează și oxidarea selectivă cu acid azotic diluat.

Metodele fizice folosesc punctele diferite de congelare ale xilenilor, distilarea lor azeotropică, adăugînd diferiți antrenanți organici (etilendiamină, celosolv), distilare extractivă cu fenol. O altă metodă realizează separarea prin distilare fracționată directă cu o coloană de tip nou.

Procedeul care se studiază în momentul de față la noi în țară este separarea *p*-xilenului din amestecul de xileni izomeri prin congelarea lui (−60...−70°) și îndepărtarea *o*— și *m*-xilenilor prin filtrare la temperatura joasă. O altă posibilitate de separare care se încearcă este formarea aductului CCl_4 cu *p*-xilenul. Aductul se distruge prin distilarea tetraclorurii de carbon. *p*-Xilenul brut (p.t. 9... 10°) se recristalizează prin congelare, obținîndu-se un produs pur (12...13°C).

Dat fiind procentul mic de *p*-derivat, izomerizarea *o*-și *m*-xilenului în *p*-xilen va constitui o problemă importantă pentru țara noastră.

Un procedeu interesant de preparare a *p*-xilenului este acela prin polimerizarea etilenei : prin dimerizare cu trietilaluminiu (Ziegler) se obține butena ; dimerul butenei : $CH_2=C(C_2H_5)(C_4H_9)$ conține schelet de *o*—, *p*-xilen și etilbenzen. Prin aromatizarea dimerului și izomerizare, se obține *p*-xilen cu peste 50% randament [6].

III. Produși intermediari

Etilenglicolul. Prepararea etilenglicolului se poate face prin mai multe căi, și anume :

a) Din etilenă, fie prin oxidarea directă, fie prin intermediul etilenclorhidrinei.

b) Din formaldehidă, prin condensare cu oxid de carbon sau cu acetaldehidă.

c) Diverse (oxid de carbon și hidrogen, etc.).

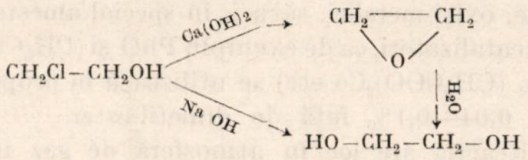
In țara noastră se vor dezvolta industrial metodele pornind de la etilenă. Metodele directe pornind de la etilenă constau în hidratarea acesteia în mediu acid, alcalin sau neutru, în prezență de oxidanți ($KMnO_4$, acid persulfuric, apă oxigenată, etc) [7].

Oxidarea etilenei se poate face și cu aer la 150...300° sub presiune, în prezență de apă și diverși catalizatori (As, Sb, Pb, Bi, Ag, Sn).

In acest procedeu se formează ca produs intermediar oxidul de etilenă, care nu se izolează întotdeauna, ci produsele reacției de oxidare se introduc direct în mediu de hidratare și se separă sub formă de glicol.

In cazul în care se separă etilenoxidul ca fază intermediară, se poate face hidratarea acestuia fie la presiune normală, fie la presiune ridicată [8], [9].

Prin intermediul etilenclorhidrinei sînt posibile următoarele scheme :



Soluția de etilenclorhidrină se tratează cu alcali la temperatură relativ scăzută. Se folosește bicarbonat, carbonat sau hidroxid de sodiu, la 105 sau 150°C.

Obținerea glicolului pornind de la formaldehidă (folosind deci ca sursă primă gazele naturale) se bazează pe reacția dintre formaldehidă și CO[10].

$$CH_2O + CO + H_2O \rightarrow HOCH_2-COOH$$

Reacția se conduce la presiune de 700 at, temperatura de 150...200°C. Catalizatorii folosiți sînt H_2SO_4 sau BF_3 :

$$HOCH_2-COOH + CH_2OH \xrightarrow{-H_2O} HOCH_2-COOCH_3 \xrightarrow{2H_2} HOCH_2-CH_2OH + CH_3OH$$

Treapta de hidrogenare se realizează catalitic, cu cromit de cupru la 200...225°C și 30—40 at.

După o altă schemă se poate condensa formaldehida cu acetaldehida [11].

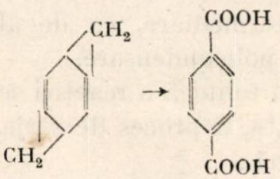
Acidul tereftalic. Metodele de preparare ale acidului tereftalic dezvoltate azi industrial și care vor putea fi utilizate într-un viitor apropiat și la noi în țară, utilizează ca materie primă *p*-xilen. Dar vom menționa și alte metode care sînt susceptibile să fie interesante.

a) Oxidarea *p*-xilenului la acid tereftalic se poate face cu permanganat de potasiu sau acid cromic [12], cu acid azotic diluat [13], sulfat de mangan în acid sulfuric 60%, cu oxigen sau cu gaze conținînd oxigen, cu ajutorul a diferiți catalizatori, în special săruri de cobalt [14].

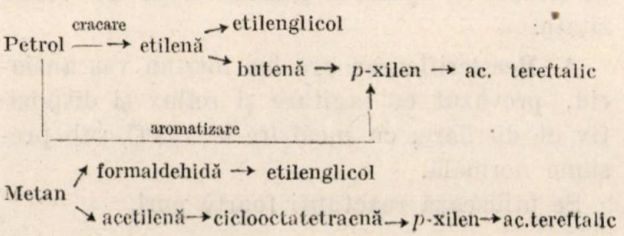
b) Oxidarea *p*-cimenului (obținut la extragerea celulozei din lemn) se realizează cu acizii sulfuric și cromic, în mediu de H_3CCOOH la 100°C, sau cu HNO_3 5—60% la temperaturi mai mari de 150°C și presiune ridicată, duce, de asemenea, la acidul tereftalic [15].

c) Prin clorurarea toluenului cu acid clorhidric și *p*-formaldehidă la 50°C se obține produsul clormetilat al toluenului, care poate fi oxidat la acid tereftalic cu $KMnO_4$, în soluție de bicarbonat sau — în două faze cu HNO_3 la acid *p*-toluic și apoi cu $KMnO_4$ la acid tereftalic [16].

d) Un porcedeu interesant este acela [17] care pornește de la ciclooctatetraenă obținută prin polimerizarea acetilenei (deci materie primă metan); acesta sub acțiunea acidului acetic și cromic se transformă în acid tereftalic. In aceste condiții, ciclooctatetraena acționează ca 1,2-4,5 dimetilen, 2,5-ciclohexandienă.



Se vede deci, cum pornind de la cele două mari surse de materii prime, petrol și gaze naturale, se pot obține toți produșii necesari pentru prepararea terilenei :



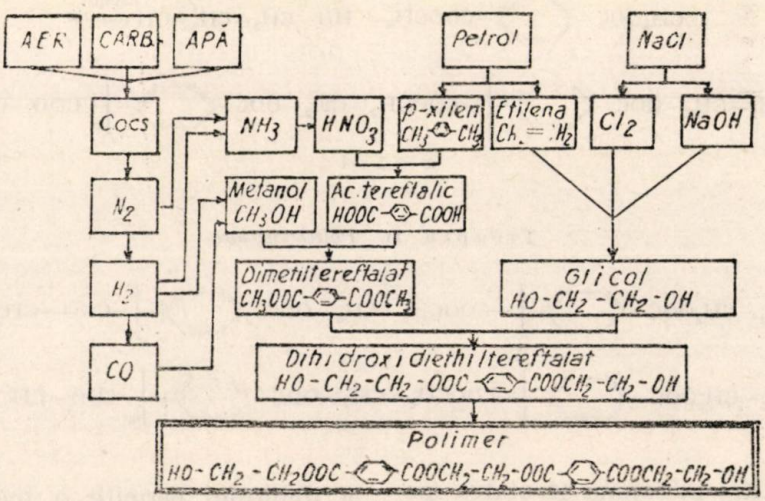


Fig. 1. Materii prime și produse intermediare în fabricarea fibrei poliesterice.

Dimetilesterul acidului tereftalic In reacția de policondensare nu se utilizează direct acidul tereftalic și glicolul, ci dimetilesterul acidului tereftalic. Explicația principală a acestui fapt este că acidul tereftalic nu se poate purifica decît prin intermediul esterului. Dimetilesterul se prepară prin esterificarea acidului tereftalic cu alcool metilic, în prezența unei mari cantități de catalizatori acizi (H_2SO_4), la presiune normală și la temperatură de 60... 70°C.

IV. Policondensare

Din punct de vedere chimic, fibra poliesterică reprezintă o substanță cu structură simplă, regulată, după cum se vede din schema de reacție dată.

Creșterea greutății moleculare se realizează în trepte intermediare, ca de altfel la toate reacțiile de policondensare.

Conducerea tehnică a reacției se face în două trepte separate, în proces de șarje, după următoarea schemă:

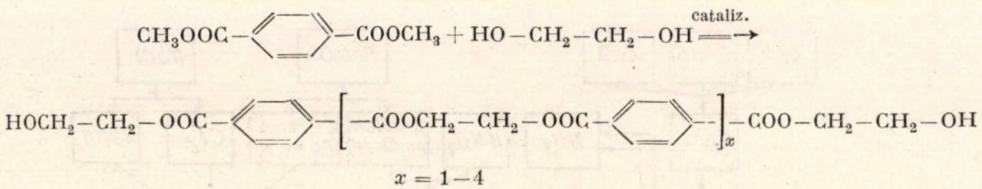
Glicolul este în exces față de dimetilester, astfel ca să se formeze precondensate primare cu greutate moleculară mică, avînd grupe hidroxilice terminale. Catalizatorul (metale alcaline, oxizi metalici, săruri, în special amestecuri de catalizatori, ca de exemplu PbO și $(CH_3COO)_2$ Zn, $(CH_3COO)_2Co$ etc) se utilizează în proporție de 0,04—0,1% față de dimetil-ester.

Reacția are loc în atmosferă de gaz inert, azot liber de oxigen și apă, și durează circa 3 1/2 ore, pînă cînd distilă tot metanolul.

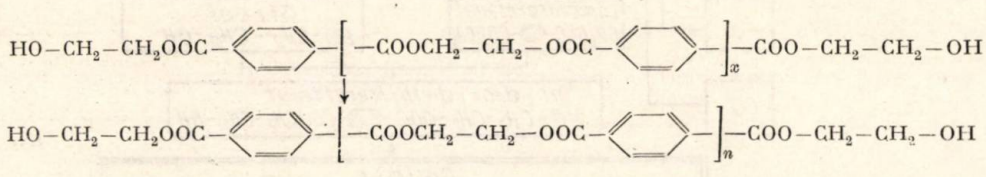
Reesterificarea trebuie să fie completă, deoarece grupele remanente de ester metilic coboară greutatea moleculară medie și influențează negativ calitățile mecanice ale fibrei.

B. **Policondensarea** Produsul reesterificat (care la rece se prezintă sub formă de pastă) se introduce într-o autoclavă, care după aceea este treptat vidată de aer. Reacția are loc la 275°C, presiune 10—1 mm Hg sub curent de gaz inert. S-a constatat o dependență directă între debitul de gaz inert folosit la antrenarea glicolului și presiunea minimă de lucru. O mărire

Treapta A. *Reesterificare*



Treapta B. *Policondensare*



Mărimea lui n, care înseamnă greutatea moleculară medie a produsului condensat, nu a putut fi încă determinată cu deplină certitudine pînă azi. In mod practic gradul de polimerizare se determină cu ajutorul măsurătorilor de viscozitate.

A. **Reesterificarea** are loc într-un vas antiacid, prevăzut cu agitare și reflux și dispozitiv de distilare, cu încălzire la 195°C, sub presiune normală.

Se utilizează reactanți foarte puri.

a debitului permite o mărire a presiunii de lucru. Reacția durează în medie 4 ore.

Stabilitatea termică a polimerului s-a arătat a fi un factor foarte important. Viscozitatea scade puternic cu durata de încălzire și cu temperatura. De aceea se introduc substanțe care activează ca stabilizatori termici pentru poliesteri liniari saturați.

La finele reacției polimerul în stare fierbinte este o topitură de un galben deschis, cu viscozitate de aproximativ 1 000 poise; este presat afară

din vasul de reacție printr-o duză cu ajutorul azotului, apoi răcit trecîndu-se printr-un cilindru cu apă și tăiat în bucăți într-un tocător, după care este adus la procesul de filare.

V. Filarea și etirarea

Tăițeii de poliesteri trebuie să fie transformați printr-un proces de retopire, filare și

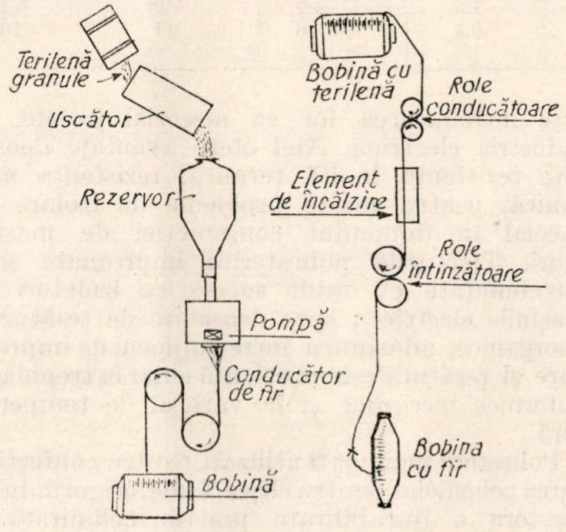


Fig. 2. Procesul de filare și etirare a fibrei poliesterice

de întindere, în forma propriu zisă a fibrei, cu toate însușirile ei specifice. Procedeul este în totul asemănător celui folosit la filarea poliamidelor.

Una dintre problemele cele mai delicate ale procesului de filare din topitură este însăși retopirea polimerului, deoarece o ședere prea îndelungată a poliesterului lichid în camera de topire, provoacă descompunere, formare de catene laterale și favorizează formarea structurilor spațiale. În acest caz viscozitatea se ridică repede și topitura devine gelatinoasă așa că nu mai poate fi presată prin duzele fine de filare. Inainte de a atinge capul de filare, polimerul trece printr-un strat de nisip servind ca filtru pentru impuritățile care ar mai exista. Dispoziția fiecărei găuri în capul de filare este de mare importanță pentru curgerea regulată și răcirea uniformă a fiecărui fir. Diametrul firului este independent de diametrul găurii și este condiționat numai de viscozitatea topiturii, de numărul găurilor și de iuțeala filării. Temperatura de lucru este de 260°C.

Etirarea. După trecerea prin orificiile filierei macromoleculele nu sînt perfect orientate în fibră; aranjamentul lor este mai mult sau mai puțin la întîmplare, legăturile de hidrogen dintre molecule sînt reduse și ca o consecință, fibrele posedă o rezistență foarte mică la eforturi și o alungire foarte mare. Etirarea se face pentru a înlătura aceste neajunsuri.

Printr-un proces de întindere de 400—600% față de lungimea inițială, se forțează orientarea moleculei de fibră în direcția de întindere, adică paralel cu axa fibrei.

Pentru ca moleculele poliesterice care constituie fibra să-și poată schimba pozițiile unele față de altele, ele trebuie să posede un anumit grad de mobilitate; acest grad de mobilitate este atins numai cînd este depășit un anumit prag de temperatură care se numește temperatură de tranziție [18] și care pentru fibra poliesterică este de circa 80°C. De aceea etirarea se face la această temperatură. În fig. 3 se arată schematic starea de aranjare a moleculelor fibrei după procesul de filare (*A*) și după procesul de întindere (*B*).

Pentru a da valoarea textilă firului obținut prin filare și etirare, se mai adaugă un proces de încrețire, în care fibra printr-un fel de presare la cald capătă o structură în zig-zag.

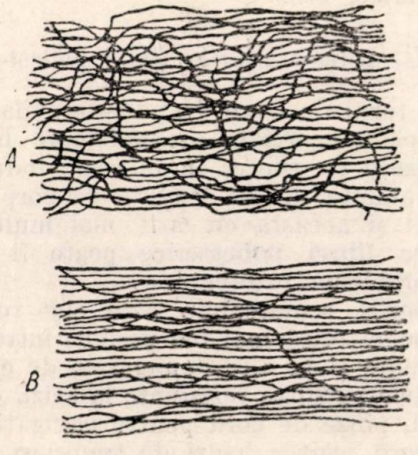


Fig. 3. Schema aranjării moleculelor fibrei după procesul de filare (*A*) și întindere (*B*).

Prin încrețire fibra devine elastică și mai aspectoasă, asemănătoare cu lîna.

IV. Insușirile fibrei poliesterice

In tabela următoare se dau, comparativ cu alte fibre, cîteva însușiri ale fibrei poliesterice:

Insușirile cele mai remarcabile sînt fără îndoială mica capacitate de absorbție de umezeală, modulul mare de elasticitate și rezistența

Insuşiri	Fibră Polisterică	Nylon	Viscoză	Bumbac
Greutate specifică	1,38	1,14	1,52	1,32
Rez. în stare uscată în g/Denier	5—7	5—7	2	3—4
Rez. în stare uscată	100	85—90	45—55	110—130
Rez. în stare umedă				
Alungire la rupere în %	10—25	15—25	20	7—8
Modulul de elasticitate în g/Denier	120	45	65	55
Rez. la frecare, valori relative	2000	4000	30	100
Rez. după 500 ore la 150° în g/Denier	3,2	0	0	0
Rez. după 72 ore la 150° în g/Denier	4,5	1,6	0,6	1
Rez. după 1000 ore cu expunere la intemperii în g/Denier	1,5	0,2	0	0,4
Absorbţie de apă la 75% UR în %	0,4	4—6	11	8—10

termică. La acestea se adaugă şi altă însuşire, care în special pentru textile finisate oferă mari avantaje, ca de exemplu calitatea de a nu pierde dungile făcute cu fierul de călcat, nici la spălări ulterioare.

Stabilitatea pliseurilor şi a dungilor de la fierul de călcat, după umezire completă:

Fibra poliesterică	Orlon	Lînă	Viscoză
85%	85%	20%	5%

Fibra poliesterică este rezistentă la molii, microorganisme, chimicale, lumină, schimbări atmosferice, etc.

VII. Întrebuinţările fibrei poliesterice

Atît torul de fibre de poliester, filament cît şi fibrele comerciale asemănătoare lînei, pot fi utilizate cu succes în întreaga industrie de îmbrăcăminte, de la lenjerie de corp pînă la ţesături şi aceasta cu atît mai mult, cu cît vopsirea fibrei poliesterice poate fi socotită ca o problemă rezolvată.

Insuşirile remarcabile care sînt reunite în fibra poliesterică mai fac posibile întrebuinţări interesante şi în alte domenii ca de exemplu: pînză pentru filtre rezistente la acizi, odgoane, frînghii, pînze de cord pentru navigaţie, năvoduri, cord pentru benzi de transport, furtune şi tuburi pentru presiune, îmbrăcăminte şi haine de protecţie rezistente la lumină şi la intemperii, pînze şi cerceafuri pentru spitale (avantajul de a putea fi sterilizate la temperaturi înalte).

De asemenea, unul din domeniile tehnice cele mai interesante de folosire a poliesterilor este introducerea lor ca material izolant în industria electrică. Aici oferă avantaje deosebite rezistenţa înaltă termică, rezistenţa mecanică, pentru multe probleme de izolare în special în domeniul construcţiei de maşini mari. Ţesăturile poliesterice impregnate sînt întrebuinţate cu mult succes ca izolatori la maşinile electrice; spre deosebire de ţesăturile anorganice, adeziunea între mijlocul de impregnare şi ţesătură este excelentă chiar la trepidaţii puternice mecanice şi la variaţii de temperatură.

Poliesterii mai pot fi utilizaţi pentru confecţionarea peliculelor pentru clişee, filme, asigurîndu-le acestora o durabilitate practic nelimitată.

Bibliografie

[1] *Carothers W. H.*: J. Am. Chem. Soc. 51, 1929, p. 2548 şi urm.
[2] *Batzer H.*: Die Makromolec. Chem. 1950 B VIII H—3 şi următoarele
[3] *Korsak V. V.*: Himia Vîskomolec. Soedinenii, Moscova 1953
[4] *Thorpe*: Encyclopedia, 1954—XI, 1010
[5] *Marcus J., Bărdeanu A. Teodorescu Z.*: Revista de Chimie ASIT, nr. 2/1956
[6] *Ziegler K.*: Brennstoff—33, 1952 nr. 11/12, pag. 193 (din Himia i Himiceskaia tehnologia 3, 1953 Pag. 20).
[7] * * * *: Bv. fr. 41255
[8] C.A. 43, 1949, p. 4549 — Trans. Farad. Soc. 44, 905, 1948
[9] C.A. 46, 1952, p. 814 — Chem. Ing. Techn. 23—463, 1951
[10] * * * : Bv. fr. 835834
[11] *Beilstein*: Ed. 4 vol, IX, pag. 841
[12] * * *: Brit. Pat. App. 17, 883, 1949
[13] * * *: Brit, Pat. App. 623, 836, 1949
[14] *Brooks B. I.*: Ind. Eng. Chem. 44, nr. 11, 2570, 1950 (din Himia i Himiceskaia Tehnologia 6, 1953, pag. 118).
[15] *Profft E.*: Chem. Techn. 5, nr. 9, 503, 1913 (din Himia i Himiceskaia Tehnologia 6, 1954, pag. 117).
[16] *Goldstein P.*: The Chemical Petroleum Technology
[17] *Whinfield J. R.*: Textile Research Journal, nr. 5,1953.

DETERMINAREA VITEZEI DE REACȚIE A SULFURII DE MOLIBDEN CU TRIOXIDUL DE MOLIBDEN (I)

Ing. I. GĂLĂȚEANU

Una din cele mai principale probleme de metalurgie, este mărirea randamentului în procesul de extragere a metalelor din minereuri. În procesele actuale de extragere a molibdenului din concentratele de molibdenită, maximum de randament nu trece de 90 %. Aceasta se datorește mai multor cauze dintre care se pot enumăra următoarele :

O incompletă oxidare a MoS_2, o incompletă leșiere, datorită formării în timpul prăjirii a unor compuși ai molibdenului care în procesul de leșiere cu soluții de amoniac, nu sînt atacați de acesta și astfel rămîn în steril, constituind o pierdere serioasă de molibden. Dintre acești compuși, se pot enumera MoO_2, $CaMoO_4$ și $FeMoO_4$.

În procesul de oxidare, (prăjire) a sulfurii de molibden în cuptoarele cu vatră, cu mufă sau rotative, din cauza imperfecțiunii procesului, a unui regim variabil a temperaturii mai ales între 600... 700°C, MoO_3 avînd punctul de topire 795°C, se formează niște bulgări de sulfură și trioxid de molibden. Aceștia în timpul rotirii cuptorului rotativ sau a agitării mecanice în cuptorul cu mufă, și datorită fazei lichide, care ia naștere prin topirea parțială a MoO_3, se tot măresc, ajungînd pînă la un diametru de 30 — 50 mm. Bulgării aceștia au o compoziție diferită sau conțin exces de sulfură sau de trioxid de molibden.

Presupunerile, că în interiorul acestor bulgări ar merge reacția între MoS_2 și MoO_3, cu formare de MoO_2, făcute de către Catedra de metale rare, a Institutului de metale neferoase M. I. Kalinin din Moscova, au trebuit verificate experimental în laboratoarele Institutului. Totodată s-a avut în vedere faptul real, că în interiorul acestor bulgări lipsește oxigenul în stare liberă, pentru a putea oxida sulfura de molibden și că acel oxigen liber aflat în bulgăre, încă în timpul formării lui, în foarte puțin timp este consumat, reacționînd cu MoS_2, oxidînd în MoO_3. Deci formarea de MoO_2 în urma acestei reacții de reducere a MoO_3 se poate petrece numai în lipsă de oxigen liber. Reacția de formare a MoO_2 stoechiometric are următoarea ecuație :

$$MoS_2 + 6\ MoO_3 = 7\ MoO_2 + 2SO_2 \qquad (1)$$

și care la temperaturile de 600 ... 700°C merge intens.

Presiunea parțială a bioxidului de sulf la aceste temperaturi este respectiv de 0,62 at și 0,75 at. Cercetările de mai tîrziu au dovedit că cifrele presiunii parțiale a SO_2 ar fi puțin mai mari decît a primelor cercetări, dar și acestea ne demonstrează evident că reacția merge intens la aceste temperaturi.

Experiențele au fost făcute cu o compoziție diferită a șarjei, adică cu exces de sulfură și cu exces de trioxid, conform raporturilor molare :

$$MoS_2 : MoO_3 = 1 : 3;\ 1 : 4;\ 1 : 6;\ 1 : 8;\ 1 : 12;$$

în atmosferă inertă de argon.

Regimul de temperatură a fost ales analog condițiilor practice de uzină, adică 500, 600 și 700°C.

Schema instalației este următoarea (fig.1). Aparatura folosită a fost ermetizată (tubul

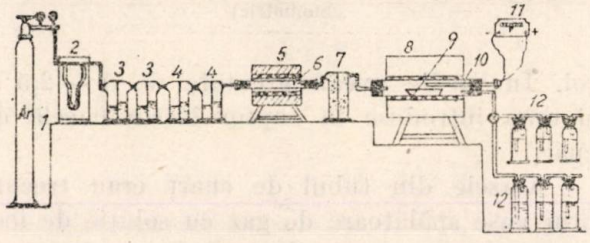


Fig. 1

1 — bomba cu argon; *2* — fluometru; *3* — vase spălătoare de gaze cu ac. sulfuric conc.; *4* — vase spălătoare de gaze cu pirogalol; *5* — cuptor electric; *6* — tub ceramic umplut cu șpan de cupru; *7* — coloana cu $CaCl_2$; *8* — cuptor electric cu rezistență de Mo; *9* — nacela de cuarț; *10* — termocuplu de Pt—PtRh; *11* — potențiometru automat; *12* — vase spălătoare de gaze cu soluție de iod.

de cuarț) și încercată la infiltrările de aer. Argonul pentru a fi complet inert, întrucît industrial primit mai conține circa 0,02 — 0,3 % O_2 a fost trecut printr-un sistem de absorbire a oxigenului. Acest sistem constă din două baloane cu pirogalol, două baloane cu acid sulfuric concentrat, un tub din cuarț umplut cu șpan de Cu și încălzit la 900 ... 1000°C a ezat într-un cilindru termoizolant. Încălzirea se face cu ajutorul unei rezistențe electrice de molibden. Argonul, după ce a trecut prin acest tub cu Cu încălzit, se trece peste $CaCl_2$ pentru a absorbi vaporii de H_2O eventual formați și antrenați de gaz. Astfel am obținut un argon pur inert. Pentru a controla puritatea argonului și a ermetizării aparaturii, s-a introdus în cuptorul electric destinat acestor experiențe, sulfură de molibden chimic pură și încălzită pînă la 700 ... 750°C în atmosferă de argon și nu s-a observat nici o oxidare în decurs de

două ore. Debitul de gaz s-a măsurat cu ajutorul unui fluometru de sticlă gradat. Viteza gazului a fost de 2,5 — 3 l/h, care consum s-a menținut și în timpul celorlalte experiențe cu MoS_2 și MoO_3. Sarjele au fost preparate din sulfură de molibden și trioxid de molibden în proporțiile arătate, care au fost supuse măcinării pînă la o finețe de 150 ochiuri pe

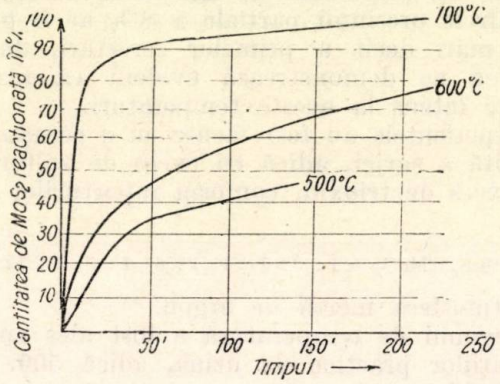


Fig. 2. Curbele reprezintă viteza de reacție în % MoS_2, în funcție de temperatură, la 500, 600 și 700°C. Șarja avînd compoziția : raportul molecular $MoS_2 : MoO_3 = 1 : 6$ (stoechiometric).

țol. În medie aveau greutate de 1 — 2,5 g și erau introduse în cuptor într-o nacelă de cuarț.

Gazele din tubul de cuarț erau trecute prin vase spălătoare de gaz cu soluție de iod, pentru absorbirea de SO_2. Această soluție s-a titrat cu o soluție de hiposulfit de sodiu, de titru cunoscut și astfel s-a determinat cantitatea de sulf, eliberată din sulfură în urma oxidării acesteia. Titrarea s-a făcut la intervale de timp diferite 2′, 5′, 10′ și a. m. d. (fig 2 și 3). Tot pentru a putea controla și mai bine mersul reacției atît la început, cît și la sfîrșitul experiențelor, nacela cu șarja se cîntărea la balanța analitică cu o eroare de ± 0,0001 g, care se confruntă cu rezultatul obținut pe cale de titrare (tabela 1).

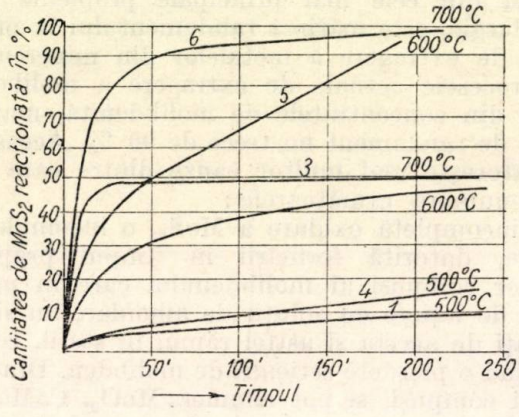


Fig. 3.

1 — raportul molecular $MoS_2 : MoO_3 = 1:3$ la 500°C
2 — raportul molecular $MoS_2 : MoO_3 = 1:3$ la 600°C
3 — raportul molecular $MoS_2 : MoO_3 = 1:3$ la 700°C
4 — raportul molecular $MoS_2 : MoO_3 = 1:12$ la 500°C
5 — raportul molecular $MoS_2 : MoO_3 = 1:12$ la 600°C
6 — raportul molecular $MoS_2 : MoO_3 = 1:12$ la 700°C

Din analiza curbelor fig.2 și 3, rezultă că viteza de reacție este în funcție de temperatură și de compoziția șarjei. La temperatura de 700° viteza de reacție pentru toate compozițiile șarjelor este foarte mare, de exemplu în intervalul de 30′ reacționează de la 85 pînă la 100% sulfură de molibden, teoretic posibil. Viteza cea mai mare o posedă șarja cu compo-

Tabela 1

Nr. experienței	Compoziția șarjei	Temperatura °C	Greutatea șarjei înaintea experienței în g	Greutatea șarjei după experiență g	Cantitatea de MoS_2 reacționată, calculată, după SO_2 degajat %	Cantitatea de MoS_2 reac. calculat după pierd. în greut. %	Durata reacției în min.
11	$MoS_2 + 6\ MoO_3$	700	1,3230	1,1665	94	95,5	240
23	$MoS_2 + 6\ MoO_3$	700	2,0915	1,8410	98,5	96,7	240
17	$MoS_2 + 12\ MoO_3$	700	2,4077	2,1905	99,9	100	230
17a	$MoS_2 + 12\ MoO_3$	700	2,3520	2,1630	99,0	100	225
25	$MoS_2 + 3\ MoO_3$	700	2,3594	2,0874	52	52,4	241
25a	$MoS_2 + 3\ MoO_3$	700	2,5210	2,4666	50	50,2	240
12	$MoS_2 + 6\ MoO_3$	600	1,1226	1,0216	77,5	72,0	177
24	$MoS_2 + 6\ MoO_3$	600	2,2141	2,0087	74,5	74,5	240
18	$MoS_2 + 12\ MoO_3$	600	2,4011	2,2651	91,5	84,0	196
18a	$MoS_2 + 12\ MoO_3$	600	2,4000	2,2630	89,0	83,0	204
26	$MoS_2 + 3\ MoO_3$	600	2,1828	1,9523	48,8	52	248
26a	$MoS_2 + 3\ MoO_3$	600	2,3250	2,0680	49,2	51,4	240
7	$MoS_2 + 6\ MoO_3$	500	1,0878	1,0330	44,3	40,03	146
7a	$MoS_2 + 6\ MoO_3$	500	2,1520	2,1396	48,0	46,20	160
19	$MoS_2 + 12\ MoO_3$	500	2,7835	2,7445	18,1	20,01	239
19a	$MoS_2 + 12\ MoO_3$	500	2,5380	2,4942	19,2	22,0	246
27	$MoS_2 + 3\ MoO_3$	500	2,5527	2,4894	11,0	11,5	328
27a	$MoS_2 + 3\ MoO_3$	500	2,3550	2,3492	12,0	10,2	240

ziția de exces de sulfură de molibden, după cum se vede din analiza curbei, curba fiind la început mai abruptă, ceea ce demonstrează că în timp, mai puțin reacționează o cantitate mai mare de MoS_2.

La temperatura de 600°C, viteza de reacție este considerabil de mare; se observă că viteza cea mai mare o au șarjele cu exces de MoS_2 și MoO_3 în comparație cu șarjele de compoziție stoechiometrică.

De remarcat este faptul că gradul de reacționare în cazul șarjei cu exces de MoO_3 să fie calculat referitor nu la MoS_2 ci la MoO_3, întrucît acesta se găsește în exces, ceea ce duce la o valoare a cifrei pe ordonată, de două ori mai mare.

Viteza mare de reacție la temperatura de 700°C se explică prin faptul că la această temperatură presiunea parțială a vaporilor de MoO_3 este destul de mare (tabela 2). În faza inițială

Tabela 2

Temperatura în °C	Presiunea parțială în mm Hg	Temperatura în °C	Presiunea parțială în mm Hg
600	0,000	720	0,600
610	0,009	800	10,10
625	0,018	900	53,9
650	0,050	1 000	198,8
		1 155	760,0

viteza de reacție este determinată de viteza reacției chimice, între vaporii de MoO_3 și MoS_2 solidă. Pe măsură ce mersul reacției înaintează, se mărește presiunea stratului produselor reacției care acoperă particulele de MoS_2 cu o peliculă de MoO_2 și Mo_4O_{11}.

Viteza de reacție în unitatea de timp scade, datorită măririi rezistenței de difuzare a vaporilor de MoO_3 spre particulele de MoS_2. Cu toate acestea viteza de reacție (după cum se vede din grafic) nu scade simțitor, după cum s-ar crede în primă instanță, întrucît raportul volumelor moleculare a MoO_2 și MoS_2 este mai mic de 1.

$$\frac{V_{MoO_2}}{V_{MoS_2}} = 0,6 \qquad (2)$$

Ca atare, pelicula este destul de poroasă permițînd vaporilor de MoO_3 să difuzeze spre particulele de MoS_2. Acest fapt este confirmat de realitate, la temperatura de 700°C; după 180′ reacția esențialmente merge pînă la capăt, iar la 600°C pînă la 90%.

Viteza de reacție considerabilă în cazul șarjelor cu exces de MoS_2, se explică astfel, că grosimea stratului (peliculă) de MoO_2 este mai mică decît în cazul șarjelor cu exces de MoO_3 întrucît la unitatea de suprafață a particulelor de MoS_2 revine mai puțin MoO_3, deci rezistența la difuzare a vaporilor de MoO_3 este mai mică și viteza de reacție mai mare. Cu totul altfel se poate spune despre șarjele cu exces de MoS_2 la temperatura de 500°C. Cum se vede din grafic, la această temperatură, viteza de reacție este cea mai mică. Aceasta se explică prin următorul fapt: sulfura de molibden, la fel ca și grafitul, are proprietăți desăvîrșite de clivaj și prin compunerea șarjelor aceste pelicule de MoS_2 învelesc particulele de MoO_3 ceea ce împiedică difuzarea vaporilor de MoO_3. La această peliculă se mai adaugă și grosimea stratului de MoO_2 format în primele momente și care mai departe se formează mai încet. La temperaturi joase, peliculele de oxigen sînt cu mult mai rezistente decît la temperaturi înalte.

La temperatura de 700°C, pentru orice compoziție a șarjei și parțial la 600°C, viteza mare de reacție se explică nu numai prin faptul că în reacție ia parte și faza gazoasă (MoO_3 vap.) dar și prin faptul că în mare măsură se formează o fază lichidă care ușurează mersul reacției, asigurînd un contact mai dens între particulele de MoS_2 și MoO_3. Prezența fazei lichide este confirmată de faptul că șarja, după scoaterea ei din cuptor, era cimentată (la 700° și 60 °C). Cimentarea era cu atît mai puternică cu cît era mai mult MoO_3 în exces. În decursul cercetărilor am descoperit formarea unui oxid inferior al molibdenului și anume: Mo_4O_{11}, de culoare albastră închisă. Pînă acum cîțiva ani, acest oxid era considerat un amestec de MoO_3 și MoO_2. Examinarea la Roentgen a arătat că nu este un amestec, ci într-adevăr un oxid (cercetări făcute la Catedra de metale rare a Institutului de metale neferoase și aur din Moscova).

Oxidul Mo_4O_{11} în intervalul de temperatură 600 ... 700°C formează cu MoO_2 un amestec eutectic, cu temperatura de topire aproximativ 600 ... 650°C. (Studiul acestui eutectic este în curs și nu se pot publica încă date precise). Formarea oxidului Mo_4O_{11} este determinată de mersul reacției:

$$MoS_2 + 12\ MoO_3 = 2\ Mo_4O_{11} + 5\ MoO_2 + 2SO_2 \qquad (3)$$

care o parte intră în amestec cu MoO_2, iar o parte reacționează cu MoS_2 :

$$MoS_2 + 2Mo_4O_{11} = 9\ MoO_2 + 2SO_2 \qquad (4)$$

ultima reacție are loc într-o foarte mică măsură și predomină prima (3).

Concluzii

Experiențele au demonstrat :

1. Reacția de formare a MoO_2 în interiorul bulgărilor amestecului de sulfură și trioxid de molibden, în procesul de prăjire a sulfurii în cuptoare rotative, cu vatră și mufă, are loc intens. În acest caz, pierderile considerabile de Mo sub formă de MoO_2 sînt inevitabile, ceea ce duce la micșorarea randamentului de extragere a Mo prin procedeul amoniacal.

2. Viteza de reacție dintre MoS_2 și MoO_3 este în funcție de temperatură și raportul molar al componenților bulgărilor.

3. Formarea de bulgări, în timpul prăjirii sulfurii de molibden în cuptoarele sus amintite și mai puțin în cele polietajate, este inevitabilă. Aceasta ne confirmă că pînă la ora actuală, încă nu s-a ajuns la o posibilitate de reglare precisă a temperaturii în asemenea cuptoare, ceea ce duce la fluctuații mari de temperatură și ca atare, la topirea parțială a șarjei, favorizînd formarea de bulgări de compoziție variabilă și volatilizarea parțială a MoO_3, provocînd pierderi în Mo.

Pentru a mări randamentul de extragere a molibdenului este necesară prăjirea concentratelor de molibden, în pat fluidizat. Acest proces de prăjire reduce la minimum formarea de $CaMoO_4$ și $FeMoO_4$ și nu dă absolut posibilitatea reacției de formare a MoO_2. Mărirea randamentului de extragere se explică și prin faptul că în procesul de prăjire în pat fluidizat, gradul de desulfurare este mai ridicat decît în tipul de cuptoare susamintit 97 — 100% față de 79 — 95%. Cercetările de prăjire în pat fluidizat a concentratelor de molibdenită, întreprinse de Catedra de metale rare a Institutului de metale neferoase Kalinin din Moscova, sub conducerea științifică a lui A.N. Zelikman, în vara anului 1954, la care a participat și autorul, au confirmat pe deplin eficacitatea acestui sistem de prăjire, față de cele existente.

În urma acestor cercetări, în stație pilot, a fost construit un cuptor industrial de prăjire în pat fluidizat, la una din uzinele metalurgice de Mo din U.R.S.S., care a înlocuit un cuptor rotativ tubular și unul electric polietajat, totodată mărindu-se productivitatea și randamentul de extragere.

Bibliografie

[1] *Zelikman A. N. Samsonov G. V., Krein : O. E.* Metalurghia redchih metalov, Moscova, 1954.
[2] *Meerson G. A., Zelikman A. N.* : Metalughia redchih metalov, Moscova, 1955.
[3] *Zelikman A. N.* : Metalughia Wolframa i Molibdena, Moscova, 1949.
[4] * * * : Spravocinic metalurga, vol. I, Moscova, 1954.

HIDROCICLONUL (I)

Ing. W. GORĂNESCU

Teoria separării în hidrociclon

Hidrociclonul este un separator centrifugal pentru separarea unei suspensii de particule solide din lichidul purtător, care are greutatea specifică mai mult sau mai puţin diferită de a substanţei solide.

Hidrociclonul reprezintă o extindere a principiului ciclonului pentru desprăfuirea gazelor şi se aplică în tehnica separării particulelor solide dintr-un mediu purtător, care de

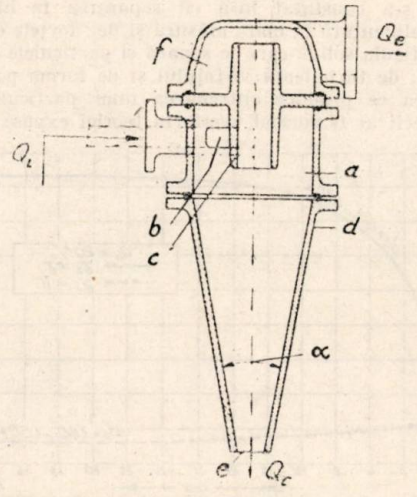


Fig. 1

a — manta cilindrică; *b* — ştuţ de intrare; c — ştuţ de evacuare; *d* — manta conică; *e* — orificiul de descărcare; *f* — camera de evacuare; α — unghi de conicitate.

data asta este un lichid, deci dintr-un mediu care prin greutatea sa specifică se apropie foarte mult de cea a substanţei solide.

In cazul hidrociclonului, raportul greutăţilor specifice $(\gamma_s - \gamma)/\gamma$ ale fazei solid-lichid este mult mai mic, aproximativ de ordinul 1/1000, faţă de raportul greutăţilor specifice ale fazei solid-gaz într-un ciclon desprăfuitor. Din această cauză, antrenarea particulelor solide în mediul lichid este mult mai puternică decît în gaze şi problemele separării sînt mult mai sensibile.

Cel mai vechi separator centrifugal pentru faza solid-lichid este centrifuga. Deosebirea esenţială între centrifugă şi hidrociclon constă în primul rînd prin felul în care suspensia este pusă în mişcare de rotaţie. In centrifugă, mişcarea de rotaţie se obţine prin antrenarea în rotor. In hidrociclon, mişcarea de rotaţie se obţine prin injectarea tangenţială sub presiune a suspensiei. Hidrociclonul, spre deosebire de centrifugă, nu are piese în mişcare.

In fig. 1 se arată părţile constructive ale unui hidrociclon. El se compune dintr-o manta cilindrică *a*, prevăzută cu un ştuţ de intrare *b*, pentru injectarea tangenţială a suspensiei. Mantaua cilindrică este acoperită cu un capac prevăzut cu un ştuţ de evacuare *c*. La partea inferioară, mantaua cilindrică se continuă cu o manta de formă conică *d*, prevăzută cu un orificiu de descărcare *e*. La hidrocicloanele de construcţie mai nouă, legătura dintre ştuţul *c* şi conducta de evacuare se face prin intermediul unei camere de evacuare *f*, prevăzută cu un ştuţ tangenţial (cu secţiunea mai mare ca a ştuţului de evacuare *c*, spre a nu se creia contrapresiune).

In hidrociclon (fig. 2) se formează un vîrtej, menţinut în mişcare de rotaţie de impulsul continuu dat de suspensia injectată tangenţial, sub presiune. Suspensia iese din hidrociclon printr-un curent descendent *a*, care coboară rotindu-se pe periferia mantalei către orificiul de descărcare şi un curent ascendent *b*, care se roteşte în mijlocul vîrtejului, urcînd spre ştuţul de evacuare.

Miezul curentului ascendent al vîrtejului este format dintr-o coloană de aer, aspirată în hidrociclon prin orificiul de descărcare. In fig. 3 s-a fotografiat formarea coloanei de aer într-un hidrociclon confecţionat din sticlă. In fig. 4 se

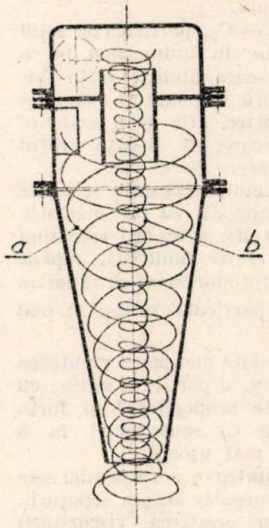


Fig. 2

a — curentul descendent a vîrtejului; *b* — curentul ascendent al vîrtejului.

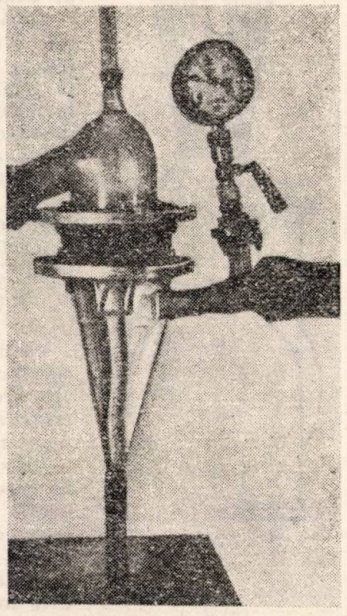


Fig. 3

arată proiecţiile în două planuri ale mişcării suspensiei în hidrociclon.

In planul care trece prin secţiunea longitudinală a hidrociclonului (în partea de sus a figurii) se poate vedea formarea coloanei de aer în miezul vîrtejului.

In planul perpendicular pe axul hidrociclonului (în partea de jos a figurii) se vede mişcarea în spirală a suspensiei injectată tangenţial.

O particulă de solid, care are greutatea specifică mai mare ca a lichidului ($\gamma_s > \gamma$) se scufundă în mediul lichid şi va fi antrenată de acesta — pe direcţia mişcării în spirală — cu viteza v, care se poate descompune într-o componentă tangenţială v_t şi o componentă radială v_r.

Din cauza vitezei tangenţiale, asupra particulei solide va acţiona forţa centrifugă

$$C_f = 10^{-15}\ (\pi \cdot d_s^3 \cdot \gamma_s/6\,g)\ v_t^2/r \qquad (1)$$

(vezi notaţii la finele articolului).

Viteza radială va da naştere unei forţe centripete

$$C_p = 10^{-6} \cdot 3\pi.\eta \cdot d_s \cdot v_r \qquad (2)$$

La hidrocicloanele de dimensiuni mici, acceleraţia centrifugală este mult mai mare decît acceleraţia gravităţii (de 1 000—2 000 ori), deci influenţa acesteia din urmă asupra particulei solide poate fi neglijată. Din aceste motive hidrocicloanele mici pot funcţiona în condiţii identice în orice

poziție, chiar și orizontal sau cu orificiul de descărcare în sus.

Deci asupra unei particule de solid antrenată în mișcarea de rotație a lichidului acționează două forțe de sens contrar:

— o forță centrifugă C_f, care o antrenează spre mantaua hidrociclonului străbătînd stratul de lichid în rotație;

— o forță centripetă C_p, care antrenează particula solidă spre mijlocul vîrtejului.

Dacă $C_f > C_p$, atunci particula de solid ajunge pe periferia mantalei și este antrenată de curentul descendent al vîrtejului, către orificiul de descărcare.

Dacă $C_f < C_p$, particula de solid este antrenată către mijlocul vîrtejului (în curentul ascendent) și iese din hidrociclon prin ștuțul de evacuare.

Dacă $C_f = C_p$, particula de solid se rotește în hidrociclon pe o orbită în care ambele forțe sînt în echilibru și poate fi evacuată la întîmplare, atît prin orificiul de descărcare, cît și prin ștuțul de evacuare.

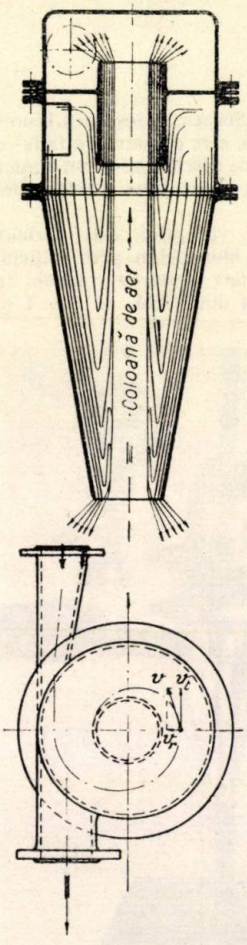


Fig. 4

Din formulele (1) și (2) se poate deduce ușor că cu cît mărimea particulei de solid (d_s) este mai mare, C_f crește mult mai repede decît C_p (proporțional cu raportul d_s^2/d_s) și particula se separă mai ușor.

Cu cît este mai mare greutatea specifică γ_s a particulei solide, cu atît crește proporțional și forța centrifugă C_f contribuind la o separare mai ușoară.

Viscozitatea η a suspensiei are un efect negativ asupra separării, odată cu creșterea viscozității crescînd proporțional și forța centripetă C_p.

Rezultă că pentru particulele care au $\gamma_s > \gamma$ se poate obține o separare prin orificiul de descărcare cu atît mai eficace cu cît:

— mărimea particulei solide (d_s) este mai mare;

— greutatea specifică a particulei solide (γ_s) este mai mare;

— viscozitatea suspensiei (η) este mai mică.

Particulele de solid care au o greutate specifică mai mică ca a lichidului ($\gamma_s < \gamma$) nu se mai cufundă în lichid. Ele tind să plutească și se lasă antrenate spre ștuțul de evacuare.

Prin ștuțul de evacuare vor fi antrenate în general particulele solide de dimensiuni mici și cele care plutesc în lichid.

Numai o mică parte din particulele care plutesc, și în special cele mai fine, sînt antrenate de turbulența vîrtejului din hidrociclon spre orificiul de descărcare (fig. 5).

Foarte mulți cercetători s-au străduit să exprime într-o formulă matematică mărimea particulei limită care poate fi separată într-un hidrociclon și în literatura tehnică citată la finele acestui articol pot fi găsite mai multe formule, care au valoare teoretică informativă, însă practic nu au corespuns rezultatelor experimentale.

Astfel, pornind de la formula vitezei de sedimentare a particulelelor solide într-un lichid, s-a ajuns [8] la formula:

$$d_{s_{lim}} \sim \text{const.} \sqrt{\eta \cdot D/(\gamma_s - \gamma) \cdot z} \Big/ \sqrt[4]{\Delta p} \qquad (3)$$

din care se poate deduce că mărimea particulei limită separate prin orificiul de descărcare scade (sau putem exprima invers, că gradul de separare crește), cînd se reduce diametrul hidrociclonului (proporțional cu $\sqrt{D}$) și cînd crește diferența între greutatea specifică a substanței solide și a mediului lichid (invers proporțional cu $\sqrt{\gamma_s - \gamma}$).

Variația presiunii joacă un rol mai puțin însemnat, afectînd mărimea particulei limită separate, invers proporțional cu $\sqrt[4]{\Delta p}$. La o dublare a pierderii de presiune în același hidrociclon (prin mărirea presiunii de injecție) corespunde o micșorare cu numai circa 16% a dimensiunii particulei limită separate, însă crește debitul hidrociclonului cu circa 40%.

Moder și Dahlstrom [3], în baza rezultatelor unor experiențe de laborator cu particule sferice, au trasat curbele de separare în funcție de căderea de presiune în hidrociclon, arătate în fig. 5 din care au dedus că o cădere de presiune mai mare ca 12 mm col apă nu este justificată, deoarece gradul de separare nu mai crește în așa măsură, încît să justifice cheltuiala de energie pentru producerea presiunii necesare injecției.

Moder și Dahlstrom au experimentat însă cu particule solide de dimensiuni relativ mari (180...450μ).

Vom arăta mai departe că utilizările mai recente ale hidrocicloanelor, pentru separarea particulelor solide pînă la 3μ, au impus funcționarea la presiuni mult mai ridicate.

Practic s-a constatat însă că separarea în hidrociclon mai este influențată în mare măsură și de: forțele de frecare dintre particula solidă care se separă și particulele din restul suspensiei; de turbulența vîrtejului și de forma particulelor solide, ceea ce produce antrenarea unor particule în altă direcție decît ar fi normal, conform teoriei expuse anterior;

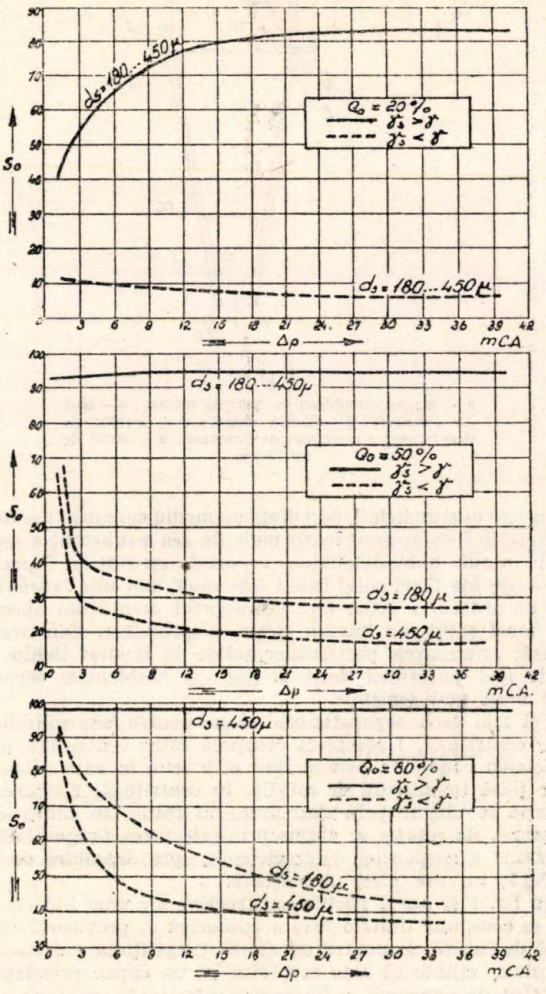


Fig. 5

de raportul între diametrele orificiilor de intrare și ieșire și al hidrociclonului; de debitul suspensiei (sau de presiunea de injecție); de cantitatea de solid în suspensie; de acțiunea coloanei de aer care se produce în mijlocul vîrtejului; de temperatură (prin modificarea viscozității suspensiei la temperaturi diferite de funcționare); etc...

O parte din particulele care ajung pe mantaua hidrociclonului şi care coboară cu curentul descendent al vîrtejului, cînd ajung în apropierea orificiului de descărcare sînt prinse de curentul ascendent din centrul vîrtejului şi antrenate spre ştuţul de evacuare. Pentru unele din aceste particule

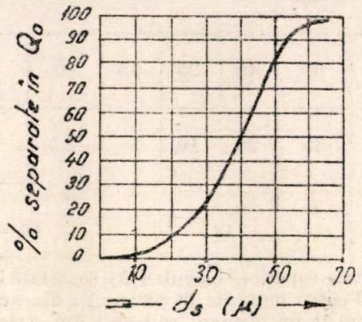


Fig. 6. Curba de separare într-un hidrociclon cu diametrul $D = 35$ cm

intră din nou în joc forţa centrifugă, care le proiectează spre mantaua hidrociclonului, însă o bună parte sînt totuşi antrenate prin ştuţul de evacuare.

Dacă descărcarea hidrociclonului se face în atmosferă şi nu se iau măsuri pentru împiedicarea aspiraţiei de aer prin orificiul de descărcare (şi prin miezul vîrtejului), descărcarea din hidrociclon a suspensiei îngroşate se face sub formă de umbrelă, din care aerul aspirat rupe particule solide

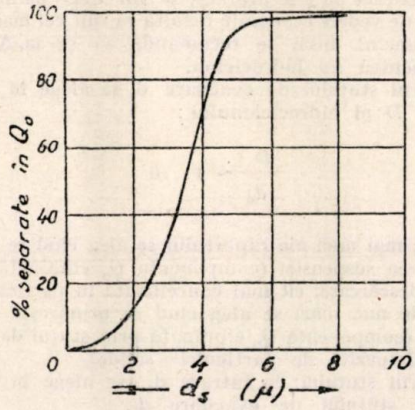


Fig. 7. Curba de separare într-o baterie de multihidrocicloane în două etaje, cu diametrul elementului de ciclon $D = 1{,}5$ cm

pe care le antrenează pe suprafaţa de separare dintre coloana de aer şi lichid spre ştuţul de evacuare.

De asemenea turbulenţa sistemului şi frecările sau ciocnirile dintre diferitele particule ale unei suspensii (în special la cele concentrate), fac ca o mică parte din particulele solide cu greutatea specifică mai mică decît a mediului lichid ($\gamma_s < \gamma$) să fie totuşi antrenate spre orificiul de descărcare.

Hidrociclonul nu are deci o separare netă (ca la separarea prin site), ci separarea diferitelor dimensiuni de particule se face după o curbă, ca în fig. 6 şi 7.

Moder şi Dahlstrom [3] au reuşit să stabilească o formulă empirică pentru particula limită separată în hidrociclon:

$$d_{s_{lim}} = C \cdot (d_i \cdot d_e)^{0,68} / Q_i^{0,53} \qquad (4)$$

în care C este o constantă pendinte de proprietăţile fizice ale particulelor de separat şi ale suspensiei, ca şi de modul de construcţie al hidrociclonului.

Această formulă a fost verificată de autorii ei şi de alţi cercetători, printr-un număr impresionant de încercări de laborator, şi a fost găsită că se apropie cel mai mult de realitate.

Practic, într-un hidrociclon de laborator se măsoară particula limită separată dintr-o anumită suspensie, care va fi utilizată şi mai departe în procesul industrial. Apoi se deduce constanta C, valabilă pentru hidrocicloanele industriale, care trebuie să respecte similitudinea constructivă cu hidrociclonul utilizat în laborator.

Mai departe vom arăta date practice, obţinute în baza rezultatelor experimentale, care ne vor îndruma în alegerea şi dimensionarea hidrocicloanelor.

Clasificarea hidrocicloanelor

După felul utilizării lor, hidrocicloanele se pot împărţi în următoarele categorii:

a) hidrocicloane spălătoare, care separă un amestec de particule solide (de exemplu praf de cărbune amestecat cu steril), după greutatea lor specifică;

b) hidrocicloane sortatoare sau clasoare, care separă particulele solide după mărimea lor;

c) hidrocicloane concentratoare sau îngroşetoare, cu ajutorul cărora se elimină o parte din lichid dintr-o suspensie;

d) hidrocicloane de epurare, cu ajutorul cărora se elimină o mare parte din suspensiile solide, limpezind mediul lichid.

Hidrocicloanele spălătoare au avut cea mai răspîndită şi cea mai veche utilizare (încă din 1939, la minele de stat olandeze) pentru separarea cărbunelui mărunt de cenuşe şi steril. Ulterior s-au utilizat şi în prepararea minereurilor. Aici este vorba de procedeul de separare pe lichide dense. Greutatea specifică a lichidului trebuie să fie intermediară între greutăţile specifice ale substanţelor solide ce trebuie separate. In industria cărbunelui sau la prepararea minereurilor, se pregăteşte lichidul dens prin amestec cu diferite substanţe care dau suspensii tixotropice, astfel:

— suspensii de argilă, pentru $\gamma \leqslant 1{,}5$ g/cm³
— suspensii de barită, pentru $\gamma \leqslant 2{,}0$ g/cm³
— suspensii de magnetit, pentru $\gamma \leqslant 2{,}5$ g/cm
— suspensii de ferosiliciu, pentru $\gamma \leqslant 3{,}0$ g/cm³.

In industria chimică se pot întrebuinţa soluţii cu densităţi diferite, prin dizolvarea în apă sau în alte lichide a unor substanţe care nu reacţionează chimic cu particulele solide ce urmează a fi separate după greutatea lor specifică.

Dimensionarea hidrocicloanelor

Pentru dimensionare vom ţine seama în primul rînd de alegerea diametrului D al hidrociclonului şi de presiunea de injecţie necesară (respectiv, pierderea de presiune Δp în hidrociclon), corespunzătoare diametrului d_s al particulei solide celei mai mici pe care dorim să o separăm.

Din datele practice culese din literatura de specialitate, am întocmit tabela 3, după care ne putem ghida la alegerea diametrului D şi a căderei de presiune Δp.

Datele din tabela 3 se referă la suspensii în apă cu o concentraţie $\leqslant 60$ g/l, particule solide cu greutatea specifică $\gamma_s \sim 2$ g/cm³ (adică $\gamma_s - \gamma = 1$). Pentru concentraţii mai mari, trebuie ales un diametru D mai mic, corespunzător dimensiunii particulei limită ce se separă dintr-o suspensie cu concentraţia, (şi deci viscozitatea) sporită.

Viscozitatea unei suspensii creşte rapid cu concentraţia ei în substanţe solide (fig. 8).

Din formula (3) putem deduce că pentru două suspensii cu concentraţii diferite, raportul dimensiunilor particulelor limită separate, variază proporţional cu rădăcina pătrată a raportului viscozităţilor.

Pentru suspensii în lichide cu viscozitate diferită de a apei, va trebui să se determine raportul viscozităţii suspensiei faţă de viscozitatea apei, pentru a se putea alege diametrul hidrociclonului folosind tabela 3.

Dacă greutatea specifică a solidului diferă de $\gamma_s \sim 2$ g/cm³, atunci se va ţine seama — (vezi formula (3) — că raportul dimensiunilor particulelor limită separate variază invers proporţional cu rădăcina pătrată a raportului diferenţelor $(\gamma_s - \gamma)$.

Deci dacă avem spre exemplu o suspensie în apă cu concentrație de substanță solidă $S_i = 600$ g/l, diametrul particulei limită $d_s = 40\mu$ și greutatea specifică a particulelor solide

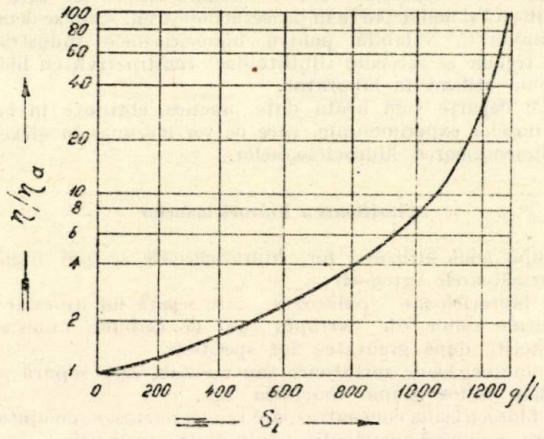


Fig. 8. Raportul între viscozitatea unei suspensii în apă și viscozitatea apei pure, în funcție de concentrația substanțelor solide în suspensie

$\gamma_s = 1{,}4$ g/cm³, deducem diametrul de calcul d_{s_c} al particulei limită separate, din formula :

$$d_{s_c} = F_\eta \cdot F_\gamma \cdot d_s \qquad (5)$$

unde F_η și F_γ sînt factori de corecție în funcție de raportul η/η_a și respectiv de diferența $(\gamma_s - \gamma)$, pe care îi putem lua din tabelele 1 și 2. Pentru ușurința calculului am întocmit aceste tabele ținînd seama de formula (3).

Tabela 1

η/η_a	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,3	2,6	2,9	3,2	3,5
F_η	0,95	0,88	0,83	0,78	0,74	0,69	0,65	0,61	0,58	0,56
η/η_a	4	4,5	5	5,5	6	6,5	7	8	9	10
F_η	0,52	0,49	0,47	0,45	0,43	0,41	0,40	0,37	0,35	0,33
η/η_a	12	14	16	18	20	23	26	29	32	35
F_η	0,30	0,28	0,26	0,25	0,23	0,22	0,21	0,20	0,19	0,18

Notă : Tabela 1 s-a calculat pornind de la factorul de corecție $F_\gamma = 1$ pentru $\eta/\eta_a = 1{,}1$ (corespunzător unei suspensii — în apă — cu concentrația $S_i = 60$ g/l)

$\eta/\eta_a = 35$ corespunde unei concentrații maxime admisibilă $S_i = 1\,200$ g/l.

Tabela 2

$\gamma_s - \gamma$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
F_γ	0,32	0,45	0,55	0,63	0,71	0,77	0,84	0,90	0,95	1,00
$\gamma_s - \gamma$	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0
F_γ	1,05	1,10	1,14	1,18	1,22	1,26	1,30	1,34	1,38	1,41
$\gamma_s - \gamma$	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0
F_γ	1,45	1,48	1,52	1,55	1,58	1,61	1,64	1,67	1,70	1,73

Notă : Tabela 2 s-a calculat pornind de la factorul de corecție $F_\gamma = 1$ pentru $\gamma_s - \gamma = 1$ (corespunzător unei suspensii — în apă — de particule solide cu greutate specifică $\gamma_s = 2$ g/cm³).

In cazul exemplificat, deducem din diagrama din fig. 8 $\eta/\eta_a \sim 2{,}6$ pentru care rezultă din tabela 1 ... $F_\eta = 0{,}65$.

Diferența $\gamma_s - \gamma = 0{,}4$ pentru care rezultă din tabela 2 ... $F_\gamma = 0{,}63$.

Diametrul de calcul al particulei limită separate va fi : $d_{s_c} = 0{,}65 \cdot 0{,}63 \cdot 40 \sim 16\mu$.

pentru care corespunde, din tabela 3, un hidrociclon cu diametrul ... $D = 5$ cm.

Tabela 3

d_{s_c} (μ) >	60	40	25	15	10	5	3
D (cm) ~	35	20	10	5	2,5	1,5	1
Δp (m col apă) ~	10	12 — 16			16 — 24		

Notă : limitele superioare pentru Δp se referă la diametrele D mai mici. Pentru montaje în serie, Δp din această tabelă se referă numai la un element sau etaj din serie.

Menționăm că pentru hidrocicloanele spălătoare utilizate la separarea de steril a cărbunelui mărunt 0,5—10 mm și pentru hidrocicloanele de epurare a apei industriale, s-a mers cu diametrul D pînă la 50—70 cm și căderi de presiuni sub 5 m col apă.

Alegerea unei căderi de presiune Δp mai mare face să crească debitul proporțional cu $\sqrt{\Delta p}$ și gradul de separare proporțional cu $\sqrt[4]{\Delta p}$. Insă sporul de energie necesară pentru pomparea suspensiei crește proporțional cu Δp. Pe de altă parte, debite mari înseamnă viteze mari în hidrociclon și, deci, uzuri prin eroziunea corespunzătoare.

Ținînd seama de cele arătate, se vor alege parametri care din punct de vedere economic rezultă că sînt cei mai convenabili. In general, însă, se recomandă să se ia $\Delta p < 40$ m col apă pentru un hidrociclon.

Diametrul ștuțului de evacuare d_e se alege în raport cu diametrul D al hidrociclonului :

$$\frac{D}{d_e} \sim 4 \ldots 6 \qquad (6)$$

Valorile mai mici ale raportului se aleg cînd se urmărește concentrarea suspensiei (componenta Q_0 eliminată prin orificiul de descărcare, cît mai concentrată în particule solide), iar valorile mai mari se aleg cînd se urmărește limpezirea lichidului (componenta Q_e eliminată prin ștuțul de evacuare, cît mai limpezită de particulele solide).

Diametrul ștuțului de intrare d_i se alege în raport cu diametrul ștuțului de evacuare d_e.

$$\frac{d_e}{d_i} \sim 1 \ldots 2 \qquad (7)$$

Valorile mai mari ale raportului se aleg cînd se urmărește concentrarea suspensiei, iar valorile mai mici se aleg cînd se urmărește limpezirea lichidului.

Moder și Dahlstrom au stabilit o formulă empirică pentru relațiile dimensionale ale hidrocicloanelor, care — experimental — au dat cele mai bune rezultate :

$$0{,}5\ D = 2\ d_i + d_e. \qquad (8)$$

In baza formulelor (5), (6) și (7) am stabilit tabela 4, care ne permite să dimensionăm direct pe d_e și d_i în funcție de diametrul D și de raportul (d_e/d_i) ales.

Tabela 4

$d_e/d_i \sim$	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0
$d_e = D \times$	0,167	0,177	0,188	0,197	0,206	0,214	0,222	0,230	0,237	0,244	0,250
$d_i = D \times$	0,167	0,161	0,156	0,152	0,147	0,143	0,139	0,135	0,132	0,128	0,125

limpezire ←— —→ concentrare

Debitul hidrociclonului se determină cu formula empirică a lui Moder și Dahlstrom :

$$Q_i = 1{,}28 \cdot K \cdot (d_e \cdot d_i)^{0,9} \cdot \sqrt{\Delta p} \qquad (9)$$

în care valoarea factorului K se calculează după următoarele formule empirice, în funcție de raportul d_e/d_i.

Pentru :

$$\left.\begin{array}{ll} d_e/d_i = 0{,}75\ldots1 & K = 4{,}85 \cdot e^{0,00537 \cdot Q_e} \\ d_e/d_i = 1{,}25\ldots1{,}35 & K = 5{,}60 \cdot e^{0,00234 \cdot Q_e} \\ d_e/d_i = 1{,}68\ldots2{,}11 & K = 5{,}35 \cdot e^{0,00163 \cdot Q_e} \end{array}\right\} \qquad (10)$$

Abaterile observate au fost de maximum 10 %.

Odată cunoscut debitul hidrociclonului, se poate calcula diametrul orificiului de descărcare, tot după o formulă empirică a lui Moder și Dahlstrom :

$$d_0 = 0{,}76 \cdot (Q_0/Q_e)^{0,23} \cdot Q_i^{0,1} \cdot d_e. \qquad (11)$$

Formula (11) a fost verificată pentru hidrocicloane având diametrul $D = 5\ldots20$ cm și la căderi de presiune $p = 3{,}6\ldots36$ m col apă.

Abaterile observate au fost între limitele + 15 % și −12 %.

Cu cît diametrul orificiului de descărcare este mai mare, cu atît se obține un grad de separare mai bun și o componentă Q_e mai limpezită. Însă componenta concentrată Q_0 se diluează, adică îi scade concentrația în particule solide.

Este cazul să arătăm aici că o componentă Q_0 cît mai concentrată și o componentă Q_e cît mai limpezită sînt două cerințe care se contrazic și nu se pot obține concomitent în același hidrociclon.

Intr-adevăr, obținerea prin ștuțul de evacuare a unei componente Q_e limpezite, presupune evacuarea unei cantități mari de lichid prin orificiul de descărcare, astfel ca să se creieze un curent puternic care să antreneze și particulele mai fine din suspensie. Însă în acest caz, componenta Q_0 va fi diluată.

Invers, dacă se urmărește obținerea unei componente Q_0 concentrate, care iese prin orificiul de descărcare sub forma unei vîne mai mult sau mai puțin consistente, atunci curentul ascendent al vîrtejului din hidociclon va antrena multe particule solide prin ștuțul de evacuare și componenta Q_e va ieși sub forma unei tulbureli.

De obicei se merge pe un compromis și hidrocicloanele se construiesc astfel, încît orificiul de descărcare să formeze un ajutaj ușor de schimbat, sau să aibă diametrul reglabil. In general este de preferat să se varieze raportul Q_0/Q_e prin variația diametrului d_0, deoarece are un efect redus asupra pierderii de presiune Δp și asupra debitului Q_i.

Dacă se urmărește totuși limpezirea și concentrarea concomitentă a unei suspensii, aceasta se poate obține numai cu un aranjament de mai multe hidrocicloane, pe care-l vom descrie mai departe.

Breitling [16] a stabilit o nomogramă arătată în fig. 10 cu ajutorul căreia se pot calcula grafic dimensiunile hidrocicloanelor avînd diametrul $D \leq 20$ cm.

Nomograma este stabilită pentru un hidrociclon avînd următoarele caracteristici :

$$c = d_e/d_i = 1{,}3$$

$$\Delta_p = 16 \text{ m col apă.}$$

$$Q_0 = 50\,\%$$

și indică dimensiunile nominale pentru acești parametri.

In fig. 10—a se dau factorii de corecție pentru calculul hidrocicloanelor, care au parametrii diferiți de cei de mai sus.

Dimensiunile efective se calculează cu formulele :

$$D_{ef} = D_{nom} \cdot F_{c_1} \cdot F_{p_1} \cdot F_{q_1} \qquad (12)$$

$$d_{i_{ef}} = 0{,}1515 \; F_{c_2} \cdot D_{ef} \qquad (13)$$

$$d_{e_{ef}} = C \cdot d_{i_{ef}} \qquad (14)$$

$$d_{0_{ef}} = d_{0_{nom}} \cdot F_{c_2} \cdot F_{p_2} \cdot F_{q_2} \qquad (15)$$

Înălțimea H_1 a „mantalei cilindrice se va lua în raport cu diametrul D al hidrociclonului.

Pentru :

$$\left.\begin{array}{ll} D = 35\ldots70 \text{ cm} & H_1/D = 1\ldots0{,}5 \\ D = 1\ldots20 \text{ cm} & H_1/D = 4\ldots2 \end{array}\right\} \qquad (16)$$

Valorile mai mari ale raportului H_1/D corespund diametrelor mai mici ale hidrociclonului. O înălțime H_1 mai mare are ca efect mărirea în oarecare măsură a debitului hidrociclonului (la Δp constant) și îmbunătățirea gradului de separare.

Înălțimea H_2 a mantalei conice rezultă constructiv, alegînd astfel unghiul conicității α, încît să aibă următoarele valori :

— pentru hidrocicloane spălătoare $\alpha = 15\ldots30°$
— pentru hidrocicloane sortatoare, concentratoare sau de epurare $\alpha = 10\ldots15°$

Un unghi α cît mai mic are același efect ca și o manta cilindrică mai înaltă, însă mai accentuat. Micșorînd unghiul α de la 20° la 10° și păstrînd neschimbate celelalte caracteristici ale hidrociclonului, debitul Q_i a crescut cu aproximativ 30 %, în cadrul unei experiențe de laborator.

Se recomandă ca ștuțul de intrare să fie cît mai aproape de capacul superior al camerii cilindrice a hidrociclonului, spre a reduce cît mai mult spațiul de deasupra intrării suspensiei în hidrociclon, deoarece acolo se produc vîrtejuri locale consumatoare de energie.

S-a încercat înclinarea ștuțului de intrare față de un plan perpendicular pe axul hidrociclonului, astfel ca să se dirijeze coborîrea curentului cu o înălțime egală cu a orificiului de intrare, la fiecare rotație. Nu s-a observat nici o îmbunătățire în funcționarea hidrociclonului și nu se recomandă, deoarece constructiv nu reprezintă o simplificare.

In schimb s-a observat că trecerea de la o secțiune rotundă la o secțiune echivalentă de formă dreptunghiulară a orificiului de intrare, cu latura lungă paralel cu axul hidrociclonului (fig. 9), îmbunătățește gradul de separare, deoarece

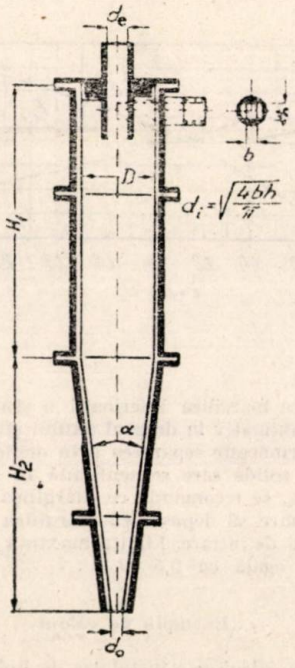


Fig. 9

se micșorează grosimea stratului de lichid pe care trebuie să-l străbată particula solidă ce se separă.

Breitling recomandă raportul $h/b = 3$ și în nomograma din fig. 10 se dă o scară pentru transformarea directă de la o secțiune rotundă cu diametrul d_i la o secțiune dreptunghiulară echivalentă, avînd raportul $h/b = 3$.

Variaţia profunzimii ştuţului de evacuare în interiorul hidrociclonului nu are o influenţă importantă asupra funcţionării sale. In general se recomandă :

— cînd se urmăreşte separarea prin ştuţul de evacuare a particulelor solide care plutesc în lichid ($\gamma_s < \gamma$) şi deci $Q_e <$ 50 %, trebuie ca marginea inferioară a ştuţului de evacuare să ajungă aproximativ în dreptul axului ştuţului de intrare ;

— cînd se urmăreşte separarea prin orificiul de descărcare a particulelor solide care se scufundă în lichid ($\gamma_s > \gamma$) şi deci $Q_e \geqslant 50$ %, se recomandă ca marginea inferioară a ştuţului de evacuare să depăşească marginea inferioară a orificiului ştuţului de intrare. Limita maximă recomandată este o profunzime egală cu 0,5 D.

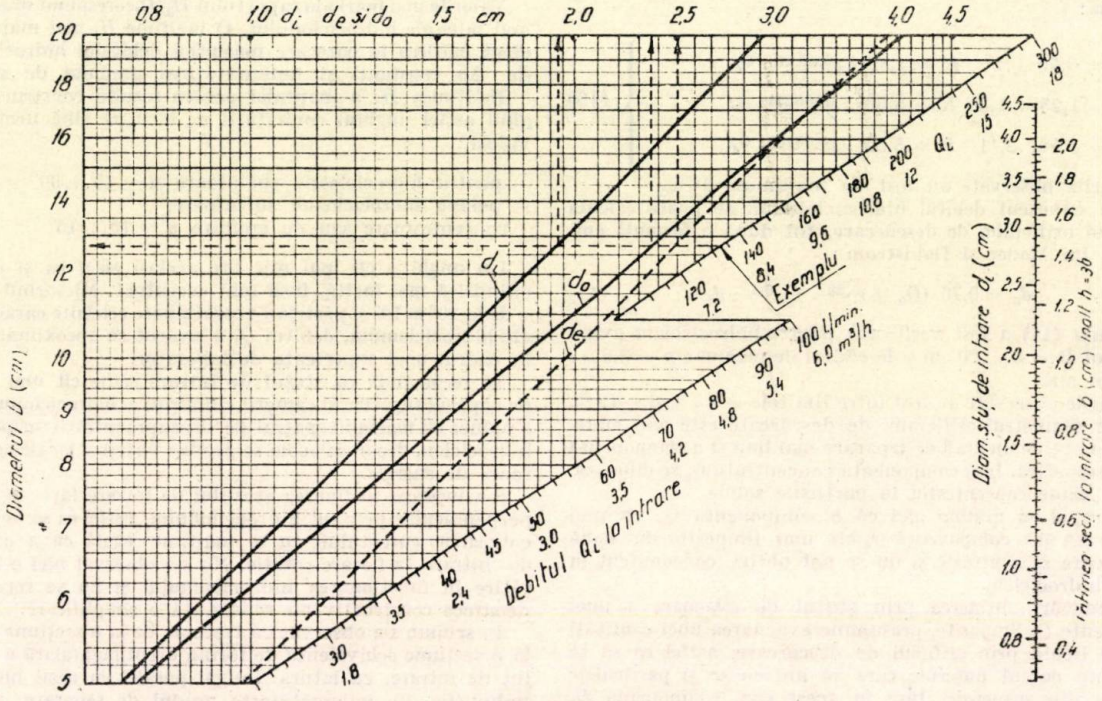


Fig. 10

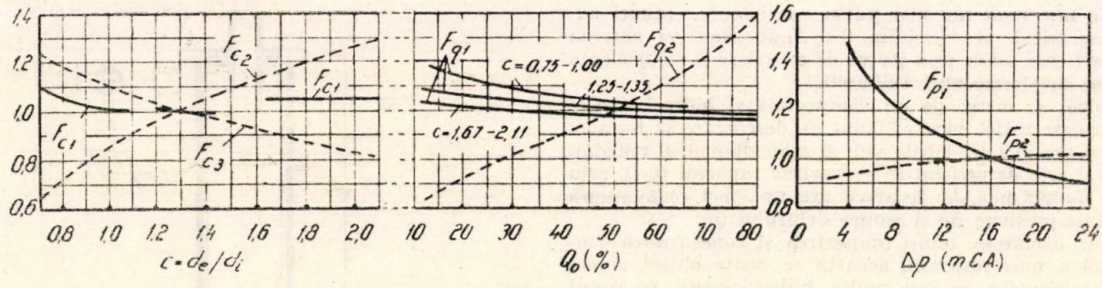


Fig. 10-a.

Exemplu de calcul

Se cere să se calculeze o instalaţie de hidrocicloane pentru preconcentrarea şi spălarea unei suspensii de alumină hidratată, la o capacitate de producţie de 2 100 t/an $Al(OH)_3$, în 330 zile × 8 ore = 2640 ore/an, care să înlocuiască o instalaţie în cascadă de filtre rotative cu vid.

Caracteristicile suspensiei :

$\gamma_s = 3{,}8$ g/cm³ — $Al(OH)_3$

$\gamma \cong 1{,}0$ g/cm³ — apă cu urme de leşii sodice

$d_s \geqslant 16\mu$ (peste 50 % este cuprins între 60...250μ)

$S_i = 150$ g/l

$Q_i = 2100 \times 10^6/2640 \times 60 \times 150 = 88$ l/min.

1) Din diagrama fig. 8 deducem $\eta/\eta_a \sim 1{,}2$ la care corespunde din tabela 1... $F_\eta = 0{,}95$.

2) Avem $\gamma_s - \gamma = 3{,}8 - 1 = 2{,}8$ g/cm³ la care corespunde din tabela 2.... $F_\gamma = 1{,}67$.

3) Din formula (5) rezultă :

$d_{s_c} = 0{,}95 \cdot 1{,}67 \cdot 16 \sim 25\mu$.

4) Deducem din tabela 3 diametrul hidrociclonului în funcţie de d_{s_c} rezultat :

$D = 10$ cm.... (fig. 9).

5) Intrucît interesează numai concentrarea suspensiei, alegem raportul $d_e/d_i = 2$ (formula 7), pentru care rezultă din tabela 4 :

$d_e = 10 \times 0{,}250 = 2{,}5$ cm

$d_i = 10 \times 0{,}125 = 1{,}25$ cm.

6) Admiţînd $Q_3 = 10\%$, terciul evacuat prin orificiul de descărcare va mai conţine în volume aproximativ 60% apă, ceea ce îi asigură o fluiditate suficientă pentru evacuarea din hidrociclon. Rezultă $Q_e = 90\%$.

7) Din formula (10) deducem :

$$K = 5{,}35 \cdot 2{,}718^{0{,}00163 \cdot 90} \simeq 6{,}2$$

iar din formula (9) :

$$\Delta p = [Q_i/1{,}28 \cdot K (d_e \cdot d_i)^{0{,}9}]^2 = [88/1{,}28.6{,}2\,(2{,}5 \cdot 1{,}25)^{0.9}]^2 =$$

$$= 16 \text{ m col apă.}$$

Vedem că valoarea lui Δp se încadrează între limitele cuprinse în tabela 3. Dacă ar fi rezultat valori mult prea mari pentru Δp, atunci am fi recalculat cu formula (9) debitul unui hidrociclon pentru o valoare Δp aleasă de noi şi am fi montat în paralel numărul de hidrocicloane necesar pentru asigurarea debitului total cerut.

8) Din formula (11) deducem :

$$d_0 = 0{,}76 \ (10/90)^{0{,}23} \cdot 88^{0{,}1} \cdot 2{,}5 \cong 1{,}8 \text{ cm.}$$

9) Din formula (16) deducem :

$$H_1 \sim 2{,}5 \cdot D = 2{,}5 \cdot 10 = 25 \text{ cm.}$$

10) H_2 rezultă constructiv pentru $\alpha \sim 15°$.

Notă : Pentru spălarea urmelor de leşii sodice, terciul concentrat evacuat prin orificiul de descărcare al hidrociclonului va fi diluat cu apă la concentraţia iniţială $S_i = 150$ g/l şi pompat din nou printr-un hidrociclon, identic cu primul. Această spălare fiind foarte energică, va fi probabil mult mai eficace decît 2—3 spălări efectuate prin stropirea cu apă pe tamburele instalaţiei de filtre rotative cu vid.

Puterea necesară pentru acţionarea unei pompe centrifuge cu debit 88 *l*/min la o presiune de circa 2 at este de 0,3 kW, mult mai puţin decît a instalaţiei de forţă la un filtru rotativ de capacitate corespunzătoare.

In întreaga instalaţie nu va mai fi necesar decît un singur filtru, pentru concentrarea finală.

Notaţii (în ordinea în care se întîlnesc în text) :

γ_s — greutatea specifică a particulelor solide (g/cm³) ;
γ — greutatea specifică a lichidului (g/cm³) ;
v — viteza periferică (m/s) ;
v_t — componenta tangenţială a vitezei periferice (m/s) ;
v_r — componenta radială a vitezei periferice (m/s) ;
C_f — forţa centrifugă (kgf) ;
d_s — diametrul unei sfere echivalentă cu particula solidă (μ) ;
μ — microni ;
g — acceleraţia gravităţii (9,81 m/s) ;
r — raza de rotaţie a particulei solide (m) ;
C_p — forţa centripetă (kgf) ;
η — viscozitatea dinamică a suspensiei (kgs/m²) ;
D — diametrul interior al mantalei cilindrice a hidrociclonului (cm) ;
z — numărul de rotaţii al particulei solide în hidrociclon :
Δp — pierderea de presiune (rezistenţa) hidrociclonului (m col apă
d_i — diametrul echivalent al secţiunii ştuţului de intrare (cm) ;
d_e — diametrul secţiunii ştuţului de evacuare (cm) ;
Q_i — debitul suspensiei la intrare (l/min) ;
η_a — viscozitatea dinamică a apei (kgs/m²) ;
d_{s_c} — diametrul de calcul al particulei limită separate (μ) ;
S_i — concentraţia de substanţă solidă în Q_i (g/l) ;
e — valoare aritmetică (2,718...) ;
d_0 — diametrul orificiului de descărcare (cm) ;
Q_0 — debitul componentei concentrate a suspensiei eliminată prin orificiul de descărcare (% (din Q_i) ;
Q_e — debitul componentei limpezite a suspensiei eliminată prin ştuţul de evacuare (% din Q_i) ;
H_1 — înălţimea mantalei cilindrice a hidrociclonului (cm)
H_2 — înălţimea mantalei conice a hidrociclonului (cm) ;
α — unghiul conicităţii (grade sexagesimale) ;
h — înălţimea secţiunii ştuţului de intrare (cm) ;
b — lăţimea secţiunii ştuţului de intrare (cm).

Bibliografie

[1] *Driessen M. G.* :Theorie de l'ecoulement dans cu cyclon, Revue de l'Industrie Minerale, nr. 566/1951.
[2] *Malahovski N. M.* : Despre calculul teoretic al hidrocicloanelor, Ugoli, nr. 7, 1951.
[3] *Moder J. J.* şi *Dahlstrom D. A.* : Fine size, close-specific-gravity solid separation with the liquid-solid cyclone, Chemical Engineering Progress, nr. 2, 1952.
[4] *Kelsall D. F.* : The notion of solid particles in a hydraulic cyclon, Chemical and Process Engineering, nr. 5, 1952.
[5] *Hesling S.* : Liquid cyclones, Chemical and Process Engineering, nr. 9, 1952.
[6] *Tarjan G.* : Teoria şi aplicarea în practică a hidrociclonului, Magyar Kémikusok Lapja, nr. 9, 1952.
[7] *Winkler M.* : Die Aufbereitung des Fein- und Feinstkornes, Bergbautechnik, nr. 2, 1953.
[8] *Trawinski H.* : Der Hydrozyklon als Hilfsgerät zur Grundstoff Veredelung, Chemie Ingenieur Technik, nr. 6, 1953.
[9] *Zoltan S.* şi *Sandor N.* : Separarea şi purificarea amidonului în hidrocicloane, Elelmezési Ipar, nr. 8, 1954.
[10] *Hoffmann Ed.* : Aufbereitung von Feinkohle in Hoch-, Mittel-und Niederdruckzyklonen, Glückauf, nr. 39—40 1954.
[11] *Verstappen L.* : Application de la technique de l'hydrocyclonage en cimenterie, Industrie Chimique Belge (XXVII-e Congrés), vol. III, 1954.
[12] *Pantoflicek J.* : Hidrociclonul, Strojirenstvi, nr. 3, 1955.
[13] *Fontein F. J.* : Stand der Entwicklung und Anwendung von Hydrozyklonen, Chemie Ingenieur Technik, nr. 4, 1955.
[14] *Trawinski H.* : Multihydrozyklonen neuester Bauart, Chemie Ingenieur Technik, nr. 4, 1955.
[15] *Berline R.* : Les filtrations spéciales en technique industrielle, Génie Chimique, nr. 5, 1955.
[16] *Bauman K.* : Der Hydrozyclon als Klassiergerät für Kreide-, Kaolin- und Tontrüben, Silikattechnik, nr. 6, 1955.
[17] *Bonnard B.* : Ecrémage des 0,3-2 mm du lavoir Freyming par cyclonage en eau claire, Revue de l'Industrie Minérale, nr. 617, 1955.

TENDINȚE MODERNE PRIVIND PROIECTAREA ȘI EXECUTAREA REȚELELOR ELECTRICE IN FABRICILE DE PRODUSE CHIMICE

Ing. D. BORDEIANU

Cu ocazia vizitei pe care am făcut-o în Uniunea Sovietică către sfîrșitul anului 1955, am avut prilejul să cunosc nemijlocit o serie de realizări noi în domeniul instalațiilor electrice în uzinele chimice , pe care le-am vizitat la Dzerjinschi și Iaroslav, cît și la alte fabrici ca cea de automobile „Molotov" din Gorki și cea de anvelope din Iaroslav.

De asemenea, am avut posibilitatea să mă documentez asupra tendințelor moderne care preocupă în momentul de față tehnica sovietică în ceea ce privește proiectarea și executarea rețelelor electrice în fabricile de produse chimice.

Se vor expune în linii generale punctele cele mai importante ale acestor tendințe moderne în instalațiile electrice, urmînd ca problemele legate de securitatea instalațiilor să fie tratate separat, într-un viitor apropiat.

Trebuie spus de la început, că principala preocupare în tehnica proiectării și executării rețelelor electrice o constituie grija permanentă pentru reducerea continuă a prețului de cost a instalațiilor, a economiei de materiale neferoase, precum și a folosirii metodelor industriale în executarea instalațiilor electrice.

Privite din acest punct de vedere, problemele importante urmărite au fost :

— încărcarea rețelelor electrice în fabricile de produse chimice ;

— alegerea tensiunii optime în rețelele electrice ;

— alegerea și amplasarea posturilor de transformare în complexul chimic ;

— ameliorarea factorului de putere ;

— folosirea metodelor industriale în proiectarea și executarea rețelelor electrice.

1. Încărcarea rețelelor electrice în fabricile de produse chimice. În general, întreprinderile chimice sînt înzestrate cu un utilaj variat, funcționînd în regimuri de lucru diferite. Aceasta are drept rezultat încărcarea rețelelor electrice cu sarcini foarte variate. Determinarea acestor sarcini cît mai precis, constituie o problemă destul de dificilă, dar foarte importantă, întrucît ea condiționează alegerea surselor de alimentare, traseul rețelei pierderile anuale de energie și secțiunea conductorilor cablurilor electrice.

Orice subevaluare a acestor sarcini electrice produce o uzură rapidă a elementelor instalației, o supraîncălzire periculoasă a cablurilor și o pierdere excesivă de energie electrică, în timp ce o supraevaluare a lor duce la un consum inutil de material și deci la investiții inutile.

Ca metodă de calcul în determinarea sarcinii electrice a rețelelor care alimentează atelierele de producție, se folosește în mod curent așa numita „metodă a expresiilor empirice binome" a lui Lifșiț, în care valoarea coeficienților speciali pentru chimie nu depășește valoarea de 0,5. Metoda se bazează pe formula :

$$P_t = cP_{n_x} + bP_n$$

în care :

b și c — coeficienții constanți, specifici unei grupe de consumatori de energie cu regim comun de funcționare, și care pentru chimie au valoare de 0,5 ;

P_{n_x} — suma puterilor maxime instalate ale unui număr oarecare n_x de receptoare de energie ;

P_n — puterea totală instalată a tuturor receptoarelor de energie din grupa respectivă.

Din expresia de mai sus se poate determina coeficientul de simultaneitate, k_s, pentru grupa respectivă de n receptoare cu aceeași putere ;

$$k_s = b + \frac{n_x c}{n}.$$

Pentru o grupă de n receptoare de puteri diferite, formula devine :

$$k_s = b + \frac{n_x c}{n_e}$$

în care : n_e este numărul de receptoare de energie din grup, raportat la puterea medie a receptoarelor mai mari din grup, aproximativ gal cu :

$$\frac{P_n \cdot n_x}{P_{n_x}}.$$

Această metodă se aplică din 1937 cu rezultate bune. În prezent își găsește întrebuințare tot mai largă o nouă metodă denumită „Metoda

curbelor ordonate ale sarcinilor", care pentru aceleași condiții de exploatare ajunge să indice secțiuni de cablu de 2 ori mai mici decît cele obținute prin prima metodă.

Determinarea sarcinii teoretice prin noua metodă se bazează pe valoarea coeficientului de utilizare al grupului de motoare electrice, a factorului de formă, al curbelor de sarcină si a numărului efectiv de receptoare de energie. În prezent se fac experiențe și se culeg date statistice pentru a se putea trece la generalizarea acestei metode.

2. Alegerea tensiunii optime în rețelele electrice din industria chimică. Se știe că dintre sistemele de distribuție în curent alternativ, cele mai răspîndite sînt cele de 380/220 V și 500 V. Folosirea uneia sau alteia din aceste tensiuni constituie încă subiect de discuție și părerile au rămas în această privință împărțite. Întrebuințarea tensiunii de 500 V are avantajul că reduce cantitatea de material neferos, întrebuințat pentru conductele de alimentare, în schimb rețelele de 380/220 V dau posibilitatea alimentării circuitelor de forță și lumină de la un transformator comun, iar utilajul electric necesar este mai ușor de construit. Totodată, motoarele electrice prezintă un coeficient de siguranță mărit pentru aceeași calitate a izolației.

Se poate spune că în general, în construcțiile noi și chiar acolo unde fabricile vechi se sistematizează, se tinde la înlocuirea tensiunii de 500 V cu cea de 380/220 V. Această înlocuire este accentuată mai ales în industria textilă și industria chimică.

Tendințele mai noi de a se mări tensiunea nominală a rețelelor industriale peste 500 V pînă la 660 V și chiar 865 V în scopul reducerii investițiilor necesare pentru construirea stațiilor de transformare, a micșorării consumului de materiale neferoase și a reducerii pierderilor de energie, pare să nu prindă, întrucît implică o scumpire a prețului motoarelor electrice, cheltuieli suplimentare pentru transformatori și înlocuirea masivă a aparatajului electric existent. Aceste tensiuni vor putea fi folosite numai ca tensiuni auxiliare pentru motoarele electrice cu puteri mari.

3. Alegerea și amplasarea posturilor de transformare. Din punct de vedere al racordurilor electrice în Uniunea Sovietică pentru noile combinate chimice, începe să se aplice pe o scară tot mai largă, așa numita „racordare în adîncime", în care alimentarea stațiilor de transformare din uzină se face prin derivații de la o distribuție exterioară de 35 kV. Prin aceasta se micșorează pierderile de energie în rețelele interioare ale uzinei, mai ales prin reducerea treptelor de transformare, reducerea consumului de materiale neferoase și eliminarea stațiilor de transformare exterioare de 35 kV.

Cu toate aceste avantaje importante, metoda racordării în adîncime este încă discutată și ea nu va putea fi generalizată pînă ce industria electrotehnică nu va reuși să realizeze noi cabluri de 35 kV, care să folosească secțiuni mai mici, decît cele folosite în prezent și pînă ce nu se va realiza o ieftenire substanțială a aparatajului electric de 35 kV.

În ce privește stațiile de trasformare locală de 6 și 10 kV, care grupează consumatorii apropiați cu sarcini concentrate, acestea sînt folosite pe o scară foarte largă. Se construiesc tot mai rar stații de transformare locală care să cuprindă un număr mai mare de 2 transformatoare. Sînt foarte răspîndite stațiile cu un singur transformator pentru sarcini de mică importanță și care permit întreruperi pentru înlocuirea transformatorului în caz de avarie. Uzinele chimice, care în general reprezintă consumatori ce nu permit întreruperea alimentării cu energie electrică —deci consumatori de categoria I-a — folosesc stații cu 2 transformatoare în care la regim normal funcționează ambele transformatoare, iar în cazul defectării unuia, întreaga sarcină este preluată de transformatorul rămas în funcție, folosindu-se capacitatea lui de supraîncărcare.

În cea ce privește amplasarea stațiilor de transformare ea se face în clădirile anexe ale halelor sau, dacă mediul permite, chiar în hale. Amplasarea aceasta în imediata vecinătate a consumatorilor importanți reduce mult consumul de metale neferoase. În atelierele marilor uzine de automobile „Molotov" din Gorki, sau în cele ale fabricilor de anvelope de la Iaroslav, unde alimentarea mașinilor-unelte cu energie electrică are un specific aparte decît la fabricile chimice, am putut vedea pentru prima oară o foarte largă folosire a substațiilor de transformare locale, alimentînd linii centrale de distribuție. Pe aceste linii debitează o serie de posturi de transformare, a căror dimensionare, s-a făcut fără a se ține seamă de puterile standardizate ale transformatorilor, ci numai de densitatea economică de curent. Cercetările și experiențele au arătat că pentru atelierele relativ importante, alimentate prin linii centrale cu tensiuni de 380 și 500 V, și cu densitățile cele mai frecvent întrebuințate de 0,5 — 0,15 kVA/m², este indicat să se aleagă transformatoare de 560—1000 kVA pentru rețele de 380 V și transformatoare de 750—1000 kVA pentru rețele de 500 V.

Cred că în această privință este necesar ca în proiectarea unităților chimice să se meargă cu mai mult curaj pe o folosire mai largă a stațiilor de transformare locale și pe amplasarea acestora în imediata vecinătate a consumatorilor importanți.

4. Sisteme de distribuție de forță interioare. În general, distribuția energiei electrice în interiorul atelierelor și halelor de fabricație se

face fie radial, prin alimentarea tuturor punctelor de distribuție de la un tablou central prin rețele radiale separate, fie printr-o linie centrală de la care se alimentează toate punctele de distribuție.

Dezavantajele mari ale rețelelor radiale, ca : pierderi mari de energie, instalarea de tablouri de distribuție cu panouri numeroase, consumul mare de materiale neferoase, manopera mare, insuficientă flexibilitate, etc., au făcut ca în prezent, rețelele radiale de alimentare cu energie electrică să fie înlocuite, ori de cîte ori este posibil, prin rețele cu linii centrale.

Din practică s-a dovedit că sistemul prin rețele cu linii centrale realizează o economie de materiale neferoase de 25—30% față de sistemul rețelelor radiale, mai ales dacă executarea acestor linii se face cu secțiuni în trepte.

În industria chimică, utilajul fiind foarte variat, iar gruparea consumatorilor nefăcîndu-se totdeauna simetric, liniile centrale de distribuție se folosesc pe o scară mai restrînsă decît în industria metalurgică, totuși este cazul să se analizeze mai temeinic diversele instalații chimice, căutîndu-se să se aplice acest sistem de distribuție ori de cîte ori este cazul. Aceasta este cu atît mai important, cu cît schema rețelelor de forță cu linii centrale se pretează foarte bine la schimbări frecvente de utilaj în interiorul halelor, ceea ce constituie pentru industria chimică una din particularitățile ei caracteristice.

5. **Ameliorarea factorului de putere.** Îmbunătățirea factorului de putere în rețelele industriale constituie una din problemele cele mai importante în alimentarea cu energie electrică. Creșterea continuă a producției duce la o solicitare din ce în ce mai mare a instalațiilor de producere și distribuție a energiei electrice. După cum se știe, gradul de solicitare a instalațiilor de producere și distribuție este determinat de puterea aparentă, care este suma geometrică a puterii active, transformată în lucru mecanic și energie termică, și a puterii reactive necesare întreținerii cîmpului magnetic a transformatorilor. Raportul între aceste două puteri este tocmai factorul de putere. În general, consumul industrial de energie are un factor de putere subunitar. Cu cît el este mai mic, cu atît neajunsurile pentru economia energetică sînt mai mari, întrucît el mărește inutil secțiunea necesară a conductorilor, cheltuielile de producție și face să crească căderile de tensiune.

Problema ameliorării factorului de putere capătă o deosebită importanță pentru industria chimică, care știm că lucrează cu factori de putere destul de slabi. În general metoda cea mai des uzitată de experiența sovietică pentru ameliorarea factorului de putere este metoda folosirii măsurilor organizatorice și anume : folosirea motoarelor de putere corespunzătoare uniformizarea sarcinilor, folosirea pe scară largă a întrerupătoarelor - stea - triunghiuri, reducerea tensiunii la bornele motoarelor slab încărcate.

O metodă foarte des folosită, mai ales în fabricile vechi, care a fost extinsă ulterior este cea a compensării naturale prin :

— regruparea transformatorilor pentru a se mări gradul lor de încărcare și deplasarea lor în apropierea consumatorilor principali ;

— înlocuirea transformatorilor existenți prin alții de putere redusă, corespunzătoare sarcinilor reale.

Celelalte metode legate de investiții mai mari, ca : întrebuințarea motoarelor sincrone, sincronizarea motoarelor asincrone etc, se aplică din ce în ce mai puțin, dat fiind indicii lor economici scăzuți.

Ameliorarea factorului de putere prin condensatori electrostatici, așa cum se preconizează în proiectele noilor combinate chimice, reprezintă soluția cea mai indicată pentru ameliorarea factorului de putere, datorită funcționării lor practic fără pierderi (randament peste 99,5%), manipulării lor ușoare, prețului redus și prin posibilitatea lor de extindere. Potrivit practicii din URSS la alegerea tensiunii, a puterii și amplasării condensatorilor se ține seamă de influența pe care instalația o exercită asupra tuturor elementelor rețelei, precum și de indicii tehnico-economici ce rezultă. În acest sens practica recomandă instalarea condensatoarelor în rețelele de joasă tensiune, amplasate chiar în încăperile de producție, ca fiind mai indicată, decît folosirea condensatoarelor de 6 kV.

6. **Folosirea metodelor industriale în proiectarea și executarea rețelelor electrice.** De multe ori, chiar și în industria chimică, așa cum am arătat, se pune problema redistribuirii utilajului din timp în timp. Ori, pentru ca rețelele electrice respective să permită redistribuția sarcinilor, în Uniunea Sovietică se folosesc așa numitele „rețele unificate" în care rețelele de alimentare se împart în ochiuri cît mai simetrice, avînd transformatoarele ce le alimentează, cît mai în centrul suprafețelor ce le deservesc. Dimensionarea secțiunilor rețelelor centrale se face în funcție de sarcinile fixe și cele suplimentare, ce s-ar adăuga în cazul unei redistribuiri a utilajului sau a extinderii lui. Problema rețelelor unificate nu este încă definitiv rezolvată, lipsind încă date statistice, dar ea a început să intre în practica de proiectare a institutului „Tentroelektromontaj" din Moscova și este privită ca soluția de viitor a alimentării cu energie electrică în combinatele metalurgice și chimice.

Tot preocuparea de economii de metale neferoase a determinat apariția problemei privind repartizarea cît mai rațională a metalului conductor pe toată lungimea liniei. Dacă folosirea unei secțiuni constante este rațională în cazul liniilor radiale, în toate celelalte cazuri este

recomandabil ca secțiunea liniei să se micșoreze treptat spre capătul conectat la receptoare, fără să fie nevoie să se monteze siguranțe intermediare. Alegerea secțiunilor se face în funcție de densitatea economică de curent, sau de capacitatea de transport, obținîndu-se însemnate economii de materiale.

O preocupare foarte importantă a inginerilor și tehnicienilor energetici o constituie astăzi tendința de modernizare și industrializare în executarea instalațiilor electrice.

Factorul determinant în această problemă este reducerea prețului de cost al instalațiilor, economia de marteriale necesare construcției rețelelor electrice și tendința de a folosi în execuție metode industriale. Prin aceasta se înțelege folosirea de ansamble gata fabricate (cutii de conexiune, scoabe pentru fixarea conductorilor, suporți de susținere a aparatelor, console, etc) și montarea lor direct pe șantier.

Procesul tehnologic al lucrărilor de montare a instalațiilor a rămas în general în urmă față de cel al construcțiilor, ceea ce face ca ele să reprezinte un volum mare de cheltuieli de montaj. Actualmente, în Uniunea Sovietică se dă o importanță mare introducerii pe scară largă a industrializării lucrărilor de montaj, prin folosirea prefabricatelor, grație cărora lucrările de instalație se reduc simțitor.

Îndustrializarea lucrărilor de montaj trebuie ținută în seamă chiar din faza de proiectare, asigurîndu-se tipizarea tuturor pieselor necesare la montaj, precum și fabricarea în serie a acestora.

Experiența sovietică a arătat că printr-un efort neînsemnat din partea proiectantului se pot realiza simplificări importante în industrializarea acestor lucrări. ca și în simplificarea lucrărilor de montare. Un singur exemplu este edificator : dacă proiectantul ar prevedea găurile și șanțurile necesare montării instalațiilor electrice în timpul construirii pereților, nu s-ar mai pierde un timp prețios de către instalatori, ca ei să execute singuri aceste lucrări, după ce construcția a fost deja executată.

În prezent se fac experiențe la construcțiile noi cu folosirea din plin a prefabricatelor, folosindu-se conducte de curent cu toate dispozitivele de susținere și materialele auxiliare executate direct în uzină.

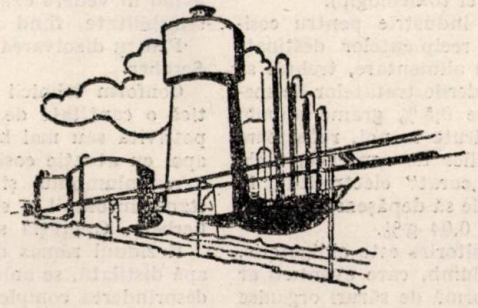
Ca încheere, cîteva cuvinte despre unele probleme, cărora li se dă o deosebită importanță în uzinele chimice.

Reducerea continuă a consumului de energie electrică este urmărită în de-aproape de la dispecerul șef al uzinei pînă la ultimul muncitor. Secțiile sînt dotate cu aparate de măsură directe sau registratoare, urmărindu-se permanenta scădere a consumului de energie electrică. În angajamentele lucrătorilor din sectorul electric, un punct foarte important îl constituie tocmai această reducere.

Măsurile de protecția muncii și în special electro-securitatea se bucură de o atenție deosebită. În toate halele de fabricație cu pericol de explozie sînt aplicate toate măsurile de securitate : izolarea motoarelor electrice, comanda la distanță a acestora, măsuri contra descărcărilor electrostatice, punerea la pămînt a părților metalice, etc.

Materialele întrebuințate în instalațiile electrice sînt foarte variate și corespunzătoare mediului în care se lucrează. Astfel, în mediile corosive se întrebuințează cablu VRG (cu vinilit) rezistent la acțiuni corosive, materiale antigrizutoase și tuburi de oțel izolate.

În sfîrșit se observă grija deosebită pe care cadrele de conducere o dau energeticei în general. Există o legătură strînsă între proiectanții și tehnicienii din uzinele chimice, ceea ce asigură o proiectare bazată pe realități și o participare directă a inovatorilor și raționalizatorilor în opera de proiectare.



DETERMINAREA CANTITATIVĂ A PLUMBULUI ÎN „ALIAJUL DE COSITORIRE" AL CUTIILOR DE CONSERVE

Farm. N. BRUJA şi *chim. VIORICA DOGEANU*

Conform definiţiei adoptate la Geneva în 1908, la Congresul Internaţional pentru Represiunea fraudelor, „conservele sînt produse alimentare care, printr-un tratament potrivit, sau sub acţiunea anumitor substanţe, pot să-şi păstreze principalele lor proprietăţi — într-un decurs de timp mai mult sau mai puţin îndelungat — fiind astfel ferite de anumite modificări, care le-ar face improprii consumării".

Conservarea alimentelor înseamnă deci, ferirea lor de alterare.

Agenţii naturali care prin acţiunea lor fizică sau chimică pot provoca alterarea alimentelor sînt: aerul (acţiunea oxigenului şi umidităţii), lumina solară (în special ac iunea razelor ultraviolete), căldura (care lucrează mai mult indirect mărind viteza reacţiilor provocate de ceilalţi agenţi) şi însfîrşit agenţii biologici: microorganismele, care provoacă modificări accentuate în însăşi compoziţia alimentelor, ajungînd pînă la nimicirea totală a valorii lor, prin degradarea principiilor alimentari şi chiar prin transformarea lor în substanţe toxice.

Influenţa aerului şi luminii şi în acelaşi timp posibilitatea unei noi contaminări cu microorganismele (după sterilizare) pot fi înlăturate prin păstrarea alimentelor în recipiente opace şi ermetic închise.

La baza industriei mondiale a conservării alimentelor stă procedeul Appert, care constă în sterilizarea alimentelor în recipiente ermetic închise.

Recipientele întrebuinţate aproape exclusiv în industrie sînt cutiile din tablă cositorită.

Tabla cositorită este o foaie subţire (0,26—0,31 mm) de oţel moale (oţel carbon obişnuit laminat la cald) acoperită pe ambele părţi cu un strat protector (0,002—0,003 mm) de cositor pur.

Cutia de conserve are o singură lipitură (sudură) longitudinală şi efectuată cu un aliaj Sn + Pb, care trebuie să conţină cel puţin 50% staniu (restul plumb).

Un examen complet al cutiilor de conserve constă în:

1. Examenul cutiei goale: *a*) examenul tablei şi *b*) examenul sudurei.

II. Examenul conţinutului cutiei.

Printre cele mai importante încercări pe care le prevede examinarea cutiei golite de conţinut, sînt:

a) Analiza tablei.

b) Analiza chimică a aliajului de lipit (sudură).

Analizei tablei

In practica industrială, tabla cositorită este analizată înainte de a fi transformată în cutii pentru conserve.

In mod obişnuit însă, stasurile în vigoare prevăd şi pentru cutia gata confecţionată examenul stratului de cositor în care determinarea procentajului de plumb este cea mai importantă probă (privită sub aspectul ei toxicologic).

Staniul comercial întrebuinţat în industrie pentru cositorirea tablei necesară confecţionării recip entelor destinate a veni în contact cu diferite produse alimentare, trebuie să fie un staniu „fin", adică după prevederile tratatelor de specialitate să nu conţină mai mult de 0,5% grame plumb.

Conform însă ultimelor stasuri apărute la noi, referitoare la tabla destinată confecţionării cutiilor de conserve, t bla trebuie să fie acoperită cu cositor „curat" electrolititc, în care cantitatea de impurităţi nu trebuie să depăşească 0,14%, din care plumbul poate fi maximum 0,04 g%.

Dozarea plumbului în aliajul de cositorire este obligatorie, deoarece o cantitate prea mare de plumb, care eventual ar putea trece în conţinutul cutiei sub formă de săruri organice ar putea produce intoxicaţii.

Se pune deci problema determinării cantitative a acestui element existent ca impuritate în aliajul de cositorire a cutiilor de conserve.

Dozarea acestui element în aliajul de cositorire este în general destul de dific lă, deoarece cantitatea de cositor de pe o suprafaţă de 100 cm^2 de tablă, pe ambele feţe, trebuie să fie de 0,30—0,35 g, ceea ce corespunde la 0,00014 g plumb.

Avînd în vedere suprafaţa mică pe care o are o cutie de conserve şi în special avînd în vedere grosimea extraordinar de mică a stratului protector de cositor (0,002—0,003 mm) şi deci cantitatea foarte mică de aliaj care se poate rade de pe suprafaţa cutiei, decelarea plumbului (care se găseşte în cantităţi infim de mici) este foarte greoaie.

Metodele aplicate în laborator şi prevăzute în tratatele de specialitate sînt:

1. Metode gravimetrice (dozarea plumbului sub formă de sulfat);
2. Metode volumetrice (în special iodometrice) sau dozare sub formă de cromat în prezenţa $AgNO_3$ ca indicator;
3. Metode colorimetrice (ca sulfură).

Practica a dovedit că metodele volumetrice nu sînt recomandabile, pentru dozarea plumbului în cantităţi prea mici ca în cazul stratului protector de cositor al cutiilor de conserve, ci sînt mai potrivite pentru analiza aliajului de sudură a cutiilor, la care se pot lua în lucru cantităţi mai mari de aliaj.

Pentru determinarea plumbului în cantităţi mici, sînt folosite în primul rînd metoda gravimetrică (sub forma de sulfat) şi ap i metoda colorimetrică (dozare sub formă de PbS).

Şi aceste metode însă prezintă inconveniente:

a) Din cauza cantităţilor mici de cositor care pot fi răzuite de pe suprafaţa cutiei, deci care pot fi luate în lucru, erorile pot merge pînă la ±30%.

b) Fierul şi ceilalţi componenţi ai tablei, care întotdeauna trec în răzătură, în cantitate mai mare sau mai mică în timpul operaţiei de răzuire a stratului protector, din cauza grosimei foarte mici a acestuia, jenează în majoritatea cazurilor determinarea exactă a plumbului.

c) Metodele clasice cer un timp de lucru foarte îndelungat (24 ore cel puţin pentru metoda gravimetrică).

Pentru acest motiv ne-am propus să găsim o metodă în care să se poată folosi cantităţi mici de aliaj, iar urmele de plumb din acesta să poată fi determinate fără a întîmpina greutăţile de la precipitările induse.

Ideea de bază care ne-a condus în căutarea unei metode noi a fost:

— în primul rînd, aducerea cantitativă în soluţie a plumbului din aliajul de cositorire, deci să se ajungă la o metodă de dizolvare şi separare cantitativă a cationului toxic;

— în al doilea rînd, aplicarea metodei polarografice la determinarea cantităţilor mici de plumb din soluţia obţinută, avînd în vedere exactitatea, rapiditatea şi mai ales marea ei sensibilitate, fiind vorba de dozări de ordinul 10^{-4}—10^{-5}.

Pentru dizolvarea cantitativă a aliajului am folosit metoda Serghe r.

Conform tehnicii stabilite, se cîntăreşte la balanţa analitică o cantitate de cositor şi se aduce pe o sticlă de ceas potrivită sau mai bine într-o capsulă de sticlă. Se tratează apoi cu atenţie cositorul cu HNO_3 ($d = 1{,}40$) pentru dizolvarea plumbului şi transformarea staniului în acid metastanic insolubil şi se evaporă la sicitate pe baia de apă în fierbere. Operaţia se repetă de 3 ori.

Reziduul rămas după evaporarea acidului se tratează cu apă distilată, se amestecă încet cu o vergea de sticlă pînă la desprinderea completă a reziduului de pe pereţii capsulei şi se lasă pe baia de apă în repaos timp de 10 minute.

Soluţia de azotat de plumb obţinută se filtrează pentru a se separa de acidul metastanic format. Filtrarea se face direct într-un balon cotat. Sticla de ceas sau capsula se spală bine cu apă distilată pînă se aduce soluţia la un anumit volum. Soluţia trebuie să fie clară. Din aceasta, plumbul se dozează polarografic.

* * *

Determinarea cantitativă a plumbului folosind metoda polarografică este în general simplă şi exactă. Ea poate fi efectuată atît în soluţii neutre, cît şi în soluţii acide sau alcaline.

Maxima de cele mai multe ori nu apare, în soluţiile de bază folosite, iar atunci cînd apare poate fi foarte uşor suprimat.

Dăm în continuare cîteva din soluţiile de bază recomandate în mod curent pentru analiza polarografică a plumbului şi potenţialele jumătăţilor de treaptă ale acestuia :

1. In soluţii neutre (0,1 *n* KNO_3 sau $NaClO_4$ sau alte săruri) ..... este de —0,43.
2. In soluţii 1 *n*-cloruri.... este —0,47.
3. In soluţii 1 *n*-NaOH sau KOH.... este —0,80.
4. In soluţii de tartraţi, acide sau neutre....este —0,50.
5. In soluţii de tartraţi alcaline este —0,80.
6. In soluţii de 1 *n* KCN... este —0,74.

In aceste soluţii de bază, plumbul produce o treaptă de reducere bine conturată, atunci cînd este vorba de soluţii pure ale acestuia şi de concentraţii relativ mari.

Cînd plumbul se găseşte însă în prezenţa unor ioni străini determinarea polarografică a acestui element este mai delicată şi mai dificil de realizat, deoarece ionii străini o jenează, fie prin suprapunerea treptelor peste treapta plumbului, fie deformînd treapta acestuia.

In cazul nostru, al analizei aliajului de cositorire a tablei fiind vorba de determinarea plumbului ca impuritate în staniu, în care se mai găseşte şi stibiu în urme şi mai ales ştiind că odată cu răzuirea stratului protector de staniu, trec în răzătură şi cantităţi însemnate de fier şi alte elemente din tabla de oţel moale, problema dozării plumbului pe cale polaro rafică, în speţă, alegerea unei soluţii de bază mai potrivită, a întîmpinat multe greutăţi, drumul parcurs fiind foarte anevoios.

Să determinăm mai întîi particularităţile soluţiei rezultate după prelucrarea probei, deoarece alegerea soluţiei de bază trebuie făcută în funcţie de aceasta.

1. Remarcăm că soluţia conţine o cantitate extrem de mică de plumb, aproximativ 1 γ/ml, ceea ce atrage de la început atenţia asupra necesităţii eliminării cît mai complete a altor depolarizanţi care ar jena determinarea.

2. Cele mai importante impurităţi posibile sînt : *staniul*, care formează mai mult de 9 % din materialul prelucrat, *fierul*, care se desprinde din tabla de oţel moale în timpul raderii stratului de cositor şi *oxigenul*, care există normal în toate soluţiile.

3. Separarea staniului ca acid metastanic poate fi considerată practic cantitativă numai dacă soluţia ar conţine cantităţi de plumb de ordinul miligramelor pe ml.

Avînd în vedere însă concentraţia reală, extrem de mică a acestuia, trebuie să considerăm, că în cazul nostru staniul nu se elimină complet, ci rămîne în soluţie într-o concentraţie comparabilă cu a plumbului.

4. In timpul prelucrării probei, fierul se dizolvă, se oxidează la valenţă maximă (Fe^{3+}) şi rămîne total în soluţie.

5. Nu sînt excluse şi alte impurităţi care ar jena determinarea, acestea putînd proveni din staniul stratului protector (exemplu stibiu) sau din oţelul antrenat la raderea cutiei.

In principiu deci, soluţia de analizat trebuie adusă la o compoziţie care să elimine influenţa tuturor depolarizanţilor, care jenează determinarea polarografică a plumbului în special a staniului şi fierului.

De asemenea, oxigenul trebuie eliminat din soluţie înainte de polarografiere.

Faţă de cele expuse mai sus este clar, că în soluţia de analizat trebuie adăugate substanţe care să dea cu impurităţile amintite mai sus precipitate cu un produs de solubilitate extrem de mic, sau complecşi, care nu dau treaptă polarografică, deoarece în soluţii neutre, staniul şi plumbul, au practic acelaşi potenţial de depunere (Sn = —0,47 V ; Pb = —0,46 V).

După literatură, plumbul poate fi determinat în condiţii optime alături de cupru, bismut şi cadmiu, cînd concentraţia acestora nu depăşeşte concentraţia lui — în soluţii slab acide — (*p*H = 4—5) sau amoniacale de tartraţi.

Influenţa fierului poate fi eliminată dacă soluţia — pentru ultimul caz, înainte de adăugarea amoniacului — se fierbe cu Na_2SO_3 ceea ce duce la reducerea fierului feric (Fe^{3+}) la fier feros (Fe^{2+}).

In aceste condiţii însă nu se elimină staniul, care dă treaptă la potenţialul —0,70 V şi se suprapune peste treapta plumbului al cărui potenţial de depunere este —0,67 V.

Incercînd totuşi determinarea plumbului din soluţii de tartraţi, la sensibilităţi ale galvanometrului cuprinse între 1/5 şi 1/1, corespunzătoare concentraţiei mici a acestuia, am obţinut trepte cu unghiuri obtuze, mici şi deformate.

Spalenka şi Milner, recomandă pentru determinarea plumbului o soluţie alcalină de CNK (1 *n* CNK) în care prezenţa cuprului nu jenează chiar atunci cînd acesta se găseşte

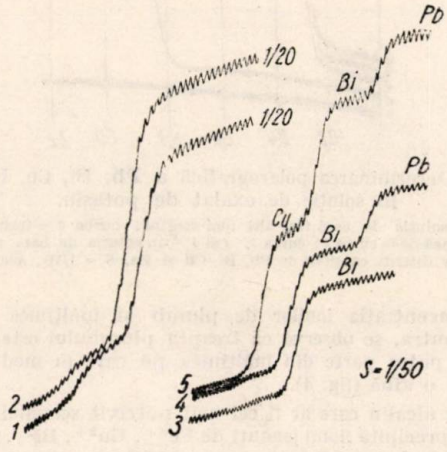


Fig. 1. Determinarea polarografică a plumbului, bismutului şi cuprului în soluţie saturată de oxalat de potasiu :

Curba *1* şi *2* —aspectul treptei plumbului la sensibilitatea galv. 1/20 ; curba *3* — apectul treptei bismutului *S* = 1/50 ; curba *4* şi *5* — cuprul, bismutul şi plumbul dau trepte ce se succed la aproximativ 0.2 V.

într-un exces mare, iar Sn, Tl, Mg şi Mn nu jenează dacă sînt în concentraţii mici. Potenţialul jumătăţii de treaptă a Pb în această soluţie este zero volţi (se înregistrează anod-catod).

Nici această soluţie de bază nu ne-a dat satisfacţie în condiţiile noastre de lucru (platforma interioară a treptei fiind foarte scurtă şi enorm de greu de măsurat).

Plumbul mai poate fi determinat foarte bine în prezenţa cuprului, fierului, bismutului, cadmiului şi zincului, folosind ca soluţie de bază o soluţie saturată de oxalat de potasiu în care toate aceste elemente produc trepte polarografice între 0 V şi —1,6 V (fig. 1, 2 şi 3).

Plumbul se depune în aceste condiţii la aproximativ —0,70 V. Inaintea acestuia (între —0,20 V şi —0,60 V) se depune Fe, Cu, Bi (Fe dă împreună cu Cu o singură treaptă), iar după el (între —0,80 V şi 1,60V) se depune cadmiul şi zincul.

Şi aici are loc însă suprapunerea treptei staniului peste treapta plumbului, iar prezenţa unor cantităţi relativ mari de fier produce oscilaţii foarte ample ale galvanometrului.

In concentraţii mari (*S* = 1/70, 1/50) treapta plumbului apare într-adevăr cu un aspect foarte regulat, bine conturată şi uşor de măsurat. Spre sensibilităţi ale galvanometrului mai mari însă de 1/20 (în special mai mari de 1/5) treapta începe să să alungească, platforma inferioară deformîndu-se din ce în ce mai mult (fig. 1, curba *1* şi *2*), devenind mai greu de măsurat şi interpretat, astfel încît la *S* = 1/3, 1/2 şi 1/1 sensibilităţi obligatoriu de folosit în cazul soluţiei noastre de analiză, treapta plumbului devine practic de nemăsurat.

De asemenea, fierul în cantitatea mare în care se găseşte manifestă o influenţă dăunătoare prin treapta mare pe care o produce la începutul curbei polarografice. El trebuie îndepărtat în prealabil, pe cale chimică.

Aproape acelaşi lucru se întîmplă şi într-o soluţie molară de acid citric folosită drept soluţie de bază.

Elementele menţionate mai sus nu jenează în mod aparent determinarea, totuşi nu există o proporţionalitate directă

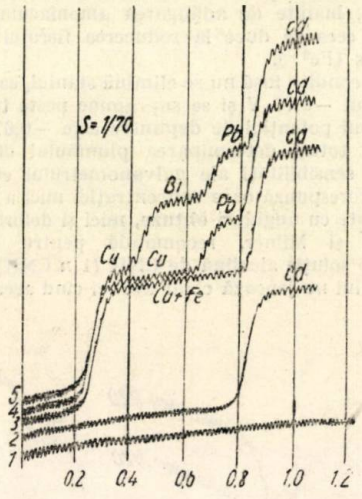


Fig. 2. Determinarea polarografică a Pb, Bi, Cu, Fe şi Cd în soluţie de oxalat de potasiu.

Curba *1* — soluţie de bază fără alţi ioni străini; curba *2* — treapta Cd în soluţie de bază de la curba *1*; curba *3*, *4* şi *5* — în soluţia de bază se adaugă succesiv diferite cantităţi de Pb, Bi, Cu şi Fe. S = 1/70; Acc. 4 V.

între concentraţia ionilor de plumb şi înălţimea treptei.

Din contra, se observă că treapta plumbului este aproximativ a patra parte din înălţimea pe care în mod real ar trebui să o aibă (fig. 4).

Mediul alcalin care ar fi cel mai potrivit scopului nostru, întrucît precipită ionii jenanţi de Fe^{3+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}, şi Cd^{2+} şi transformă ionul Sn^{2+} în anion $HOSnO^-$ care se reduce polarografic la —1,18 volţi, diferenţiindu-l de plumb, care

cazuri preconizînd şi un adaos de gelatină pentru suprimarea maximei.

Incercările noastre au arătat însă că aspectul treptei

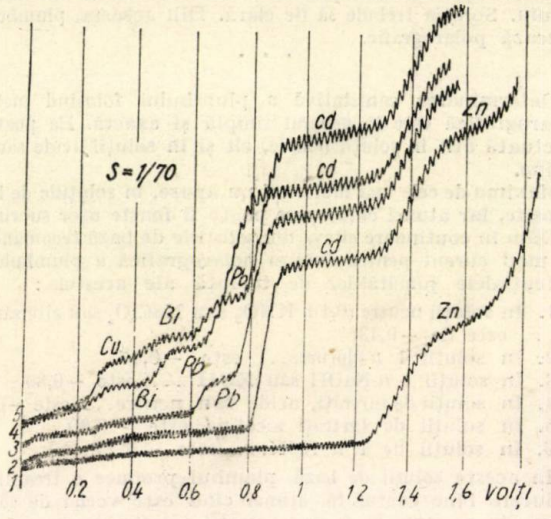


Fig. 3. Curba *1*, *2*, *3*, *4*, şi *5* aceleaşi încercări din fig. 2 în prezenţa Zn.

plumbului este dependent de concentraţia hidroxidului alcalin folosit (fig. 5, 6, 7, 8).

Astfel, în soluţii diluate de NaOH (1 n) se pot obţine trepte duble (fig. 5) sau trepte a căror platformă superioară prezintă o pantă cu un unghi de înclinaţie mare (se scurge în treapta altui depolarizator), iar platforma inferioară prezintă o curbură foarte pronunţată (fig. 6) sau prezintă neregularităţile arătate în fig. 7 şi 8.

Aceste trepte sînt destul de greu de interpretat, iar rezultatele sînt supuse unor denaturări uneori foarte mari, (peste 25 %). In soluţii de NaOH mai concentrate (peste 1 n), se observă

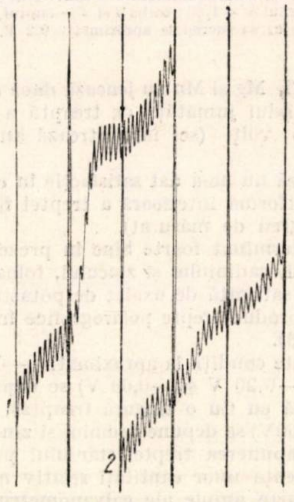


Fig. 4. Treapta plumbului, în soluţie molară de acid citric:

Curba *1* — 3 ml sol. etalon Pb + 1 ml sol. de bază S = 1/1; curba *2*.—3 ml sol. analiză (cositor) + 1 ml sol de bază. S = 1/1; Acc.=4 V.

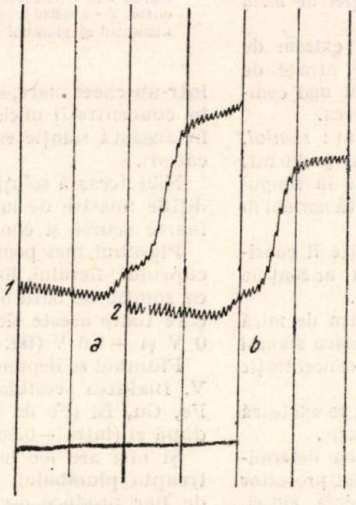


Fig. 5. Treapta plumbului în soluţie NaOH n/1:

Curba 1—3 ml sol. etalon Pb + 1 ml sol. bază S = 1/1; curba 2—3 ml sol de analiză (cositor) + 1 ml sol. de bază S = 1/1. Acc. 4. V

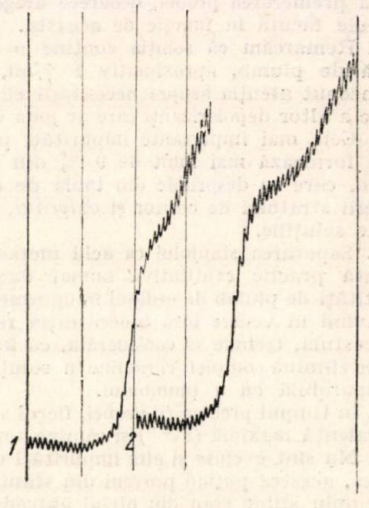


Fig. 6. Treapta plumbului în soluţie NaOH 2 n:

Curba *1*—3 ml sol. etalon Pb + 1 ml sol. bază S = 1/1: curba *2*—3 ml sol. analiză (cositor) + 1 ml sol bază S=1/1; Acc. 4.V.

în aceste condiţii se transformă la rîndul lui în anion PbO_2^{2-}, ce se reduce la —0,84 volţi.

Pe de altă parte, oxigenul din soluţie oxidează rapid anionul $HOSnO^-$ la $Sn(OH)_6^{2-}$, care nu dă treaptă polarografică.

Literatura de specialitate recomandă soluţii alcaline de diferite concentraţii (în jurul valorii 1 n sau 0,1 n) în unele

că treapta polarografică a plumbului capătă un aspect din ce în ce mai regulat, pentru ca atunci cînd soluţia ajunge la o concentraţie în NaOH de aproximativ 10 n, să obţinem chiar la sensibilitatea maximă a galvanometrului (1/1) o treaptă simetrică foarte regulată şi perfect reproductibilă (fig. 9) la o valoare neînsemnată a contracurentului.

Influenţa oxigenului. Oxigenul care este prezent întotdeauna în soluţiile apoase, în stare dizolvată, se reduce la potenţialul —0,30 V (prima treaptă) şi la —0,90 V (a doua treaptă). In cazul nostru, el poate denatura treapta plumbului.

Obţinerea unor rezultate reproductibile la sensibilitatea maximă cu care se poate lucra, este în funcţie de conţinutul soluţiei în oxigen.

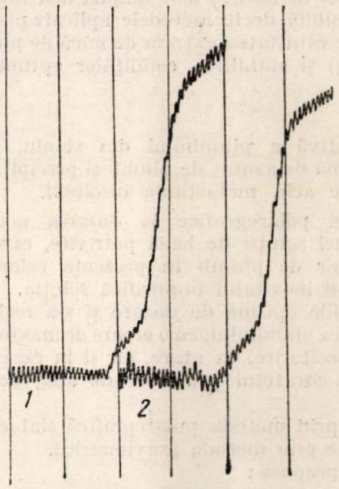


Fig. 7. Treapta plumbului în soluţie NaOH $n/1$:

Curba *1* — *3* ml sol. etalon Pb + 1 ml sol bază $S = 1/1$; curba *2* — *3* ml sol. analiză (cositor) + 1 ml sol. bază $S = 1/1$. Acc. 4. V.

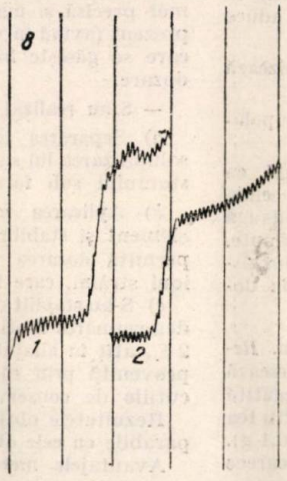


Fig. 8. Treapta plumbului în soluţie NaOH 5 n :

Curba *1* — *3* ml sol. etalon Pb + 1 ml sol. bază $S = 1/2$; curba *2* — *3* ml sol. analiză (cositor) + 1 ml sol. bază $S = 1/2$. Acc. 4. V.

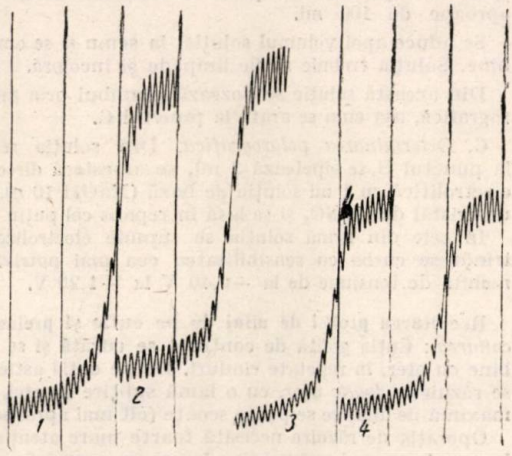


Fig. 9. Treapta plumbului în soluţie NaOH ap ox. 10 n :

Curba *1* — *3* ml sol. etalon Pb + 1 ml sol. bază $S = 1/1$; curba *2* — *3* ml sol. analiză (cositor) + 1 ml sol. bază $S = 1/1$; curba *2* — *3* ml sol. analiză (cositor) + 1 ml sol. bază $S = 1/1$; curba *3* — idem curba *2* (etalon) $S = 1/2$; curba *4* idem curba *2* (probă) $S = 1/2$.

Eroarea se încadrează în limitele admise de metodă.

Modul de folo ire a etalonului. Datorită faptului că între înălţimea treptei şi concentraţia soluţiei în depolarizator există o proporţionalitate directă, se poate folosi fie metoda comparativă, fie metoda adaosului.

Stabilind astfel condiţiile optime de dozare a Pb pe cale polarografică, folosind în acest scop soluţii sintetice de acetat de plumb, am trecut în cele din urmă la determinarea acestui element în aliajul de cositorire ca atare.

Pentru punerea în aplicare a acestei metode, primele determinări au fost făcute folosind o probă de aliaj de cositorire scoasă din „baia de staniolare" a tablei.

In acest scop am elaborat următoarea tehnică :

A. *Recoltarea şi dizolvarea probei.* Din proba de cositor, mărunţită la maximum se cîntăreşte într-o capsulă de sticlă cu diametrul de maximum 5 — 6 cm, cu o precizie de 0,0002g circa 0,10 g aliaj.

Cositorul din capsulă se tratează *cu multă atenţie* cu 3 m HNO_3 ($d = 1,4$) ; adăugarea acidului se va face picătură cu picătură deoarece reacţia este violentă, ceea ce poate duce la pierderi de material luat în lucru. Se aduce apoi capsula pe baia de apă în fierbere şi se evaporă la sec.

Această operaţie se repetă de 3 ori.

Avînd în vedere sensibilităţile mari cu care sîntem obligaţi a lucra în condiţiile metodei noastre, eliminarea oxigenului este obligatorie.

O eliminare completă a lui se realizează adăugînd soluţiei de analizat un cristal de Na_2SO_3 sau 0,5 ml dintr-o soluţie 1M a acestei sări.

In condiţiile noastre de lucru, oxigenul este complet îndepărtat după 15 minute de la adăugarea sulfitului în soluţie.

S abilirea diagramei etalon. Pentru stabilirea diagramei etalon s-a folosit $(CH_3COO)_2$ Pb. $3H_2O$.

Prepararea etalonului. Se dizolvă 0,3661 g acetat de plumb în 100 ml apă lipsită de plumb (0,3661 g acetat de plumb cu 3 mol apă conţin 0.2 g Pb). (Sol. A).

Un ml din această soluţie se diluează apoi cu 1 000 ml apă distilată (Sol. B), 1 ml din această soluţie (B) conţine 0,000 002 g Pb.

Cantităţi variabile din soluţia B se amestecă cu soluţia de bază, conform tabelei 1 (coloana 1 şi 2) şi se polarografiază cu $S = 1/1$.

Tabela 1

Soluţia B ml	Soluţia de bază ml	Conc. soluţiei în Pb g la 100 ml	Înălţimea treptei mm
1	2	3	4
3	1	0,000150	60
2,5	1,5	0,000125	50
2	2	0,000100	39
1,5	2,5	0,000075	30
1	3	0,000050	20,50

In coloana 3 este calculată concentraţia Pb în soluţiile polarografiate, iar în coloana 4 se dă înălţimea treptelor măsurate după metoda intersecţiei liniilor de simetrie.

Fig. 10 reprezintă diagrama etalon construită pe baza valorilor din coloanele 3 şi 4 din tabela 1.

Se constată că între înălţimea treptei şi concentraţia soluţiei există o proporţionalitate directă, toate punctele încadrîndu-se aproximativ pe o linie dreaptă.

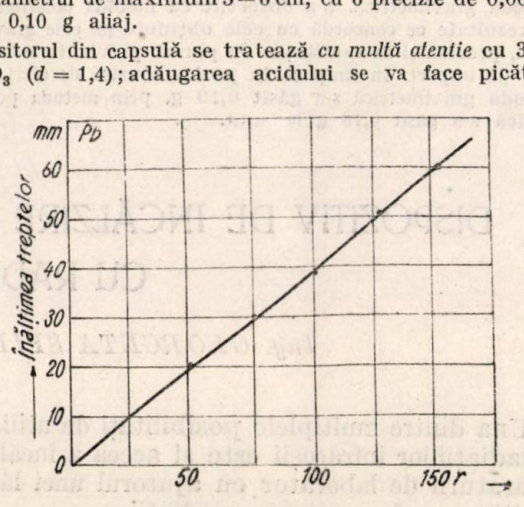


Fig. 10. Diagrame etalon construite pe baza valorilor din tabela 1 :

Pe ordonată sînt date înălţimile treptelor în mm. Pe abscisă sînt date concentraţiile în Pb (exprimate în γ micrograme) la 100 ml soluţie polarografiată ; (10 mm pe abscisă reprezintă 20 γ Pb).

B. *Separarea acidului metastanic.* Peste reziduul uscat, obținut ca la punctul A, se adaugă 10 ml apă distilată (lipsită de plumb). Se desprinde reziduul cu mare atenție, cu o vergea subțire de sticlă și se lasă în repaos 10 minute pe baia de apă în fierbere.Conținutul capsulei se aduce apoi cantitativ pe un filtru cu bandă albastră, iar filtratul se culege într-un balon cotat de 100 ml.

Precipitatul de pe filtru (acid metastanic insolubil) se spală cu apă distilată pînă ce volumul soluției se aduce aproape de 100 ml.

Se aduce apoi volumul soluției la semn și se omogenizează bine. Soluția trebuie să fie limpede și incoloră.

Din această soluție se dozează plumbul prin metoda polarografică, așa cum se arată la punctul C.

C. *Determinarea polarografică.* Din soluția rezultată ca la punctul B, se pipetează 3 ml, se amestecă direct în celula electrolitică cu 1 ml soluție de bază (NaOH 10 *n*), se adaugă un cristal de Na_2SO_3 și se lasă în repaos cel puțin 15 minute.

In cele din urmă soluția se supune electrolizei, înregistrîndu-se curba cu sensibilitatea cea mai potrivită, în domeniul de tensiune de la −0,40 V la −1,20 V.

Recoltarea probei de aliaj de pe cutie și prelucrarea. *Recoltarea*: Cutia golită de conținut se curăță și se degresează bine cu eter, în repetate rînduri. De pe cutia astfel pregătită se răzuiește *foarte ușor*, cu o lamă subțire de oțel, cantitatea maximă de aliaj ce se poate scoate (cît mai aproape de 0,1 g).

Operația de răzuire necesită foarte mare atenție, deoarece la o apăsare mai puternică a lamei pe suprafața cutiei, stratul protector de cositor, a cărui grosime este de ordinul 0,002 mm cedează cu foarte multă ușurință și cantități apreciabile de fier sînt desprinse din tablă și trecute în răzătura destinată analizei, falsificînd rezultatele. In majoritatea cazurilor eroarea se datorește acestei neatenții.

Pentru o mai mare siguranță și pentru a mări preciziunea rezultatelor se va face determinarea cantitativă a fierului din soluția de analiză și cantitatea găsită se va scade din greutatea probei de aliaj luată în lucru.

Prelucrarea: Se cîntărește exact, într-o capsulă de sticlă circa 0,10 g răzătură (cu o precizie de 0,0002 g) și se procedează mai departe la dizolvarea și prelucrarea probei, așa cum s-a arătat la punctele A și B de mai sus.

Polarografierea soluției se face ca la punctul C.

Pentru control s-au făcut paralel și determinări prin metoda gravimetrică. S-a observat că metoda polarografică dă rezultate ce concordă cu cele obținute pe cale gravimetrică, precum și cu cantitățile de plumb prevăzute în buletinele de import. In timp ce în proba noastră de aliaj, prin metoda gravimetrică s-a găsit 0,19 g, prin metoda polarografică s-a găsit 0,18 g la sută.

Concluzii

— S-au impus a fi rezolvate două probleme mai importante:

a) Separarea cantitativă a plumbului din aliajul de cositorire a cutiilor de conserve, în vederea dozării acestui element;

b) Găsirea unei metode de dozare mai simplă, mai rapidă, mai precisă și mai sensibilă decît metodele aplicate pînă în prezent (avînd în vedere cantitatea extrem de mică de plumb care se găsește în aliaj) și stabilirea condițiilor optime de dozare.

— S-au realizat:

a) Separarea cantitativă a plumbului din staniu, prin solubilizarea lui sub formă de azotat de plumb și precipitarea staniului sub formă de acid metastanic insolubil.

b) Aplicarea metodei polarografice la dozarea acestui element și stabilirea unei soluții de bază potrivite, care să permită dozarea urmelor de plumb în prezența celorlalți ioni străini, care în mod inevitabil impurifică soluția.

c) S-au stabilit condițiile optime de dozare și s-a realizat determinarea cantitativă a plumbului, cu o eroare de maximum 2%, atît în aliajul de cositorire, ca atare, cît și în răzătura provenită prin răzuirea stratului protector de aliaj de pe cutiile de conserve.

Rezultatele obținute prin metoda polarografică sînt comparabile cu cele obținute prin metoda gravimetrică.

Avantajele metodei propuse:

1. Oferă avantaje reale față de metodele folosite în acest scop pînă în prezent, prin simplitatea, preciziunea, rapiditatea și mai ales prin marea ei sensibilitate (0,1 γ/ml).

2. Permite aducerea cantitativă în soluție a plumbului din aliajul de cositorire și separarea cantitativă a acestuia.

3. Prezintă interes practic pentru sectorul industrial, în ceea ce privește controlul tehnologic al materiilor prime; fiind expeditivă, se poate aplica cu succes la analizele în serie.

4. Analizele pot fi executate într-un timp minim (2—3 ore).

5. Poate fi aplicată și cu mai mult succes la determinarea plumbului în aliajul de lipit (sudură) a cutiilor, avînd în vedere proporția mică dintre plumb și staniu.

6. Ținînd seama de marea ei sensibilitate, credem că ea va putea fi folosită cu succes și la decelarea plumbului în conținutul cutiilor de conserve (conținutul alimentar) care în mod obligatoriu — după prevederile stasurilor în vigoare — nu trebuie să conțină plumb.

DISPOZITIV DE INCĂLZIRE A APARATAJULUI DE LABORATOR CU RADIAȚII INFRAROȘII

Ing. GEORGETA SPIRESCU și *ing. St. RAZIDESCU*

Una dintre multiplele posibilități de utilizare a radiațiillor infraroșii este și aceea a încălzirii aparaturii de laborator cu ajutorul unei lămpi emițătoare de asemenea radiații.

In laboratoarele moderne, dispozitivele de încălzire pe baza radiațiilor infraroșii tind să înlocuiască aproape complet vechile sisteme de încălzire a aparaturii de sticlă.

Articolul de față prezintă un astfel de dispozitiv de încălzire a aparatajului de laborator pe baza radiațiilor infraroșii. Pentru încălzirea substanțelor pînă la temperatura de circa 250°C se folosesc în laboratoarele noastre următoarele sisteme:

— încălzire cu flacără de gaz;
— băi de ulei;
— băi de apă;
— abur;
— plite electrice.

In tehnica lucrărilor s-a observat pentru aceste sisteme de lucru o serie de dezavantaje, atît din punct de vedere al protecției muncii (gaze, și pericol de incendiu) cît și acela al executării, ca: supraîncălziri locale, realizarea

omogenizării temperaturii numai cu sisteme de agitare mecanice, dificultatea reglării temperaturii în limite strînse, diferențe mari de temperatură între peretele interior și exterior al vasului.

Incălzirea aparaturii cu ajutorul radiațiilor infraroșii elimină aceste neajunsuri, avînd următoarele caracteristici :

— domeniul larg de încălzire de la 20 . . . 250°C ;

— diferența de temperatură dintre partea internă, care este în contact cu substanța, și cea externă a peretelui din sticlă este egală cu zero ; prin aceasta se elimină crearea tensiunilor în aparatajul de sticlă ;

— se produce o încălzire internă eliminîndu-se prin aceasta necesitatea unui sistem de agitare pentru uniformizarea temperaturii ;

— posibilitatea reglării temperaturii pînă la 1/10°C, folosind releu și termometru Vertex ;

— micșorarea pericolului de incendiu, datorită inexistenței unei flăcări și a eliminării supraîncălzirilor locale care au ca efect spargerea vasului de reacție.

Descrierea aparaturii

Dispozitivul de încălzire cu radiații infraroșii se compune din următoarele părți :

— aparatul propriu zis ;
— dispozitiv de fixare (stativ, inel, clemă)
— rezistență electrică variabilă.

Aparatul propriu zis se compune dintr-o lampă

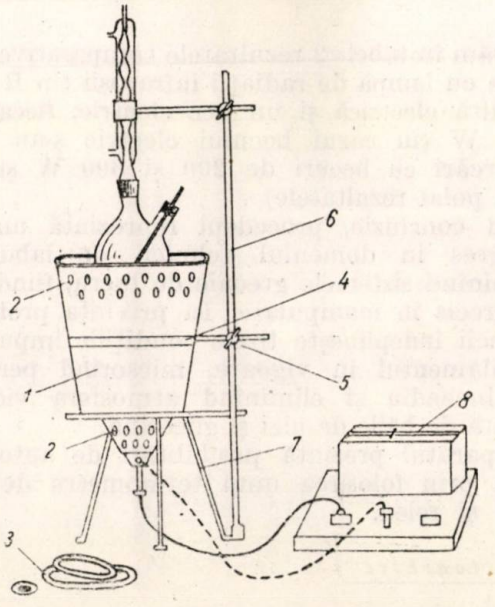


Fig. 1 Aparatul de încălzire cu radiații infraroșii în poziție de lucru.

cu radiații infraroșii, fixată cu ajutorul unei dulii în corpul aparatului (*1*).

Acesta are forma unui reflector (de preferință parabolic) ca în fig. 1 și este confecționat din aluminiu, cu suprafața internă șlefuită. El are rolul de a reflecta toate radiațiile într-o singură direcție fără a încălzi corpul aparatului.

In corpul aparatului, atît în regiunea duliei, cît și la capătul opus sînt prevăzute găuri pentru aerisire (*2*).

Aparatul este închis cu o serie de inele de porțelan (*3*) ca în cazul băilor de apă uzuale.

Corpul aparatului este fixat cu ajutorul unui inel (*4*) și a unei cleme (*5*) de un stativ (*6*), care permit montarea lui în orice poziție (încălzirea se poate face deci atît normal, cît și de sus în jos și lateral).

Asamblarea se face și cu ajutorul unui trepied (*7*) atașat de stativ, care susține aparatul ca în fig. 1.

Reglarea temperaturii se face cu ajutorul rezistenței electrice (*8*) intercalată în circuitul electric.

Modul de lucru

Se asamblează aparatul în poziția dorită și se declanșează curentul electric.

Incălzirea substanței începe imediat, deoarece radiațiile infraroșii încălzesc materialul din interior, temperatura fiind uniformă în toată masa de reacție.

In cazul unei reacții în fază lichidă, se elimină complet necesitatea agitării.

Temperatura dorită se reglează cu ajutorul rezistenței electrice.

Domeniile de utilizare

Dispozitivul de încălzire cu radiații infraroșii se poate folosi pentru :

— distilări fracționare
— concentrări delicate
— extracții
— topiri,

și în general pentru toate reacțiile chimice și operațiile care necesită temperaturi de lucru pînă la 250°C. Sistemul se poate folosi pentru încălzirea fluidelor în recipiente cu pereți dubli sau pentru încălzirea substanțelor în vacuum.

Dispozitivul este deosebit de indicat în cazul extracțiilor cu eter sau solvenți volatili, unde se micșorează considerabil pericolul de incendiu datorit flăcării sau spargerii vasului în urma supraîncălzirilor locale.

Avantaje

Instalația de încălzire a aparaturii de laborator cu radiații infraroșii este simplă și foarte ușor de manipulat.

Folosirea ei elimină vaporii care se degajă în cazul folosirii unei băi de apă și mirosul neplăcut care se degajă din băile de ulei și glicerină.

Sistemul de încălzire cu radiații infraroșii elimină necesitatea agitării în cazul reacțiilor în fază lichidă.

Avantajele acestui mod de încălzire sînt centralizate în tabela comparativă 1, în care sînt prezentate caracteristicile diferitelor sisteme de încălzire utilizate în laborator pentru aparatura de sticlă.

Tabela 1

Sursa de încălzire	Limitele de temp °C	Dif. de temp. între peretele ext. încălzit și peretele int. °C	Modul de încălzire	Posibilități de reglare a temperaturii	Riscuri și dezavantaje la operații chimice
Gaz	40...500	Foarte largă maximum 500	Local, pe fundul balonului	Termometru Vertex, releu gaz, agitare puternică	Spargerea sticlei prin tensiunile datorită temperaturii: pericol de incendiu datorit flacării
Plită electrică	100...450	Foarte largă max. 450	Local, pe fundul balonului	Nu există pentrucă capacitatea calorică a sursei este mare.	Aprinderea lichidelor ușor inflamabile
Băi de apă	30...100	Mică max. 80	Prin imersie totală sau locală pe fundul vasului	Termometru Vertex, releu agitare	Formare de vapori și umiditate
Băi de ulei	110...300	Largă max. 280	Idem	Termometru Vertex, releu agitare	Foarte murdar și greoi de lucrat
Incălzire cu infraroșii	20...250	Practic egală cu zero	Intern	Termometru Vertex și releu fără agitare	

Tabela 2

Timp minute	Temperatura obținută cu infraroșii °C	Temperatura obținută cu bec electric °C	Temperatura obținută pu plită electrică °C	Observații
0	20	20	20	— distanța de bec 5 mm
5	45	30	36,5	— mediul încălzit apa
10	70	44	57	— cantitatea încălzită:
15	87	57	67	300 ml
20	99	67	67,6	

Pe baza celor de mai sus, am construit un astfel de dispozitiv din aluminiu, folosind o lampă cu radiații infraroșii de 250 W, producție R.P.R.

Aparatul a fost realizat în atelierul de prototipuri al uzinei ICECHIM, în cursul lunii octombrie 1955 și actualmente este folosit în laboratorul de Ameliorare a Producției, al uzinei.

Cîteva date practice arată superioritatea sistemului de încălzire cu radiații infraroșii.

Dăm în tabela 2 rezultatele comparative obținute cu lampa de radiații infraroșii tip R.P.R., o plită electrică și un bec electric, fiecare de 250 W (în cazul becului electric s-au făcut încercări cu becuri de 200 și 300 W și s-au intr. polat rezultatele).

In concluzie, procedeul reprezintă un real progres în domeniul tehnicii de laborator, eliminînd sistemele greoaie de lucru, fiind ușor și precis în manipulare. In privința protecției muncii îndeplinește toate condițiile impuse de regulamentul în vigoare, micșorînd pericolul de incendiu și eliminînd atmosfera vicioasă creată de băile de ulei și glicerină.

Aparatul prezintă posibilități de automatizare prin folosirea unui termometru de contact și releu.

Bibliografie

[1] *Geyer*: Aprovizionarea modernă a laboratoarelor, Chemische Ing. Technik nr. 2, 1955, Razele infraroșii ca sursă de căldură.

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute, pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat, se vor adresa redacției indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie Anorganică

PROCEDEU PENTRU EXTRAGEREA PLUTONIULUI DIN URANIU IRADIAT ÎN PILA ATOMICĂ

Plutoniul poate fi separat de produsele de fisiune ale uraniului cu ajutorul extracției selective a azotaților cu tributilfosfat. Se extrag concomitent uraniul și plutoniul și din extract se separă apoi cele două elemente. Procedeul are următoarele faze: 1) separarea barei de înveliș; 2) dizolvarea barelor iradiate în pilă; 3) extracția uraniului și a plutoniului prin solvenți; 4) extracția reducătoare a plutoniului; 5) concentrarea soluției apoase a produselor de fisiune; 7) extracția uraniului și recuperarea solventului; 7) concentrarea plutoniului; 8) purificarea și ultima decontaminare a plutoniului.

1. Pentru separarea barei de înveliș se poate întrebuința fie un procedeu mecanic sau unul chimic. În cazul cînd învelișul constă din aluminiu, aceasta se dizolvă în alcali, iar în cazul învelișului de magneziu, se întrebuințează drept solvent, acid azotic 0,5 *n*.

2. Barele se dizolvă în acid azotic 12 *n*, la temperatura de 110°C. În vederea economisirii acidului azotic, se barbotează în vasul de reacție oxigen, care oxidează gazele nitroase în acid azotic. Astfel consumul de acid azotic se limitează la două molecule, pentru un atom de uraniu și prin evitarea degajării gazelor nitroase, se pot recupera produsele de fisiune gazoase, ca de exemplu, cripton și xenon. După dizolvare și răcire, soluția se ajustează astfel ca să aibă o concentrație 1,65 molară în uraniu și 1,7 normală în acid azotic.

3. Pentru extracție se întrebuințează un tributilfosfat foarte pur, diluat cu hidrocarburi parafinice, cu un punct de fierbere înalt. Solventul are o concentrație de 40% tributilfosfat. Tributilfosfatul trebuie să fie complet lipsit de mono-și dibutilfosfat, deoarece aceștia favorizează extracția zirconiului și a niobiului din soluție. Extracția se execută în contracurent într-o baterie de 6 vase de agitare — decantare. Solventul ieșit din baterie se spală în alte două vase de același fel cu acid azotic 3—4 *n*, care extrage circa 70 % din produsele de fisiune antrenate. Raportul între solvent și faza apoasă se menține la circa 2,8 :1. Solventul ieșit din baterie conține întreaga cantitate de uraniu și cel puțin 99,8 % din plutoniul prezent.

4. Reducerea plutoniului are loc, de asemenea, într-o baterie de agitare — decantare cu 4 vase, cu ajutorul hidrazinei sau în cazul cînd concentrația plutoniului depășește 2 g/l, cu sulfamat feros. Plutoniul se reduce la stare trivalentă. Soluția apoasă care conține plutoniul trivalent se extrage în două vase cu tributilfosfat proaspăt, în vederea eliminării uraniului hexavalent care însoțește plutoniul în această fază.

5. Soluția produselor de fisiune se concentrează prin evaporare în vid, la circa o sutime din volumul original. La evaporare, conținutul în acid azotic ar putea crește pînă la o concentrație de 13 *n*, ceea ce ar putea cauza coroziunea aparaturii. De aceea, excesul de acid azotic se elimină prin adăugare de formaldehidă, conform reacției:

$$3\ CH_2O + 4\ HNO_3 \rightarrow 3\ CO_2 + 5\ H_2O + 4\ NO$$

Se obține o soluție concentrată a produselor de fisiune care poate fi depozitată ca atare sau poate fi evaporată la sec, sau absorbită pe argilă.

6. Extracția uraniului din solvent cu apă, se execută în contracurent, într-o baterie de 6 vase de agitare—decantare. Extracția este urmată de o spălare cu o soluție de carbonat de sodiu, care elimină ultimele urme de uraniu și cantitățile minime de mono- și dibutilfosfat, care s-au format eventual prin hidroliza acidă a solventului. Solventul spălat se recirculă. Acest tratament este apoi urmat de mai multe extracții a fazei apoase cu solvent și a solventului cu apă. Din soluția finală apoasă, uraniul se precipită apoi cu ajutorul acidului oxalic. Se întrebuințează un exces de acid oxalic pentru a nu coprecipita zirconiul și niobiul, ai căror oxalați sînt solubili în mediul acid. Oxalatul de uraniu rezultat se spală și se usucă la 125°C, obținînd sarea monohidratată.

La calcinarea oxalatului într-o atmosferă reducătoare, la temperaturi de peste 310°C, se formează UO_2 care poate fi ușor transformat în tetrafluorura de uraniu. Aceasta din urmă servește la fabricarea uraniului. prin calciotermie.

7. Soluțiile apoase cu plutoniu conțin circa 0,5 g/l uraniu, care se îndepărtează prin adăugarea unei soluții de carbonat de sodiu. Precipitarea are loc la un *p*H= 8 9. Uranatul format antrenează la precipitare plutoniul, sub formă de hidroxid. Precipitatul se separă de leșiile mume prin centrifugare și se dizolvă în acid azotic sau acid clorhidric, în vederea purificării. Există patru metode de purificare, care pot fi combinate între ele. Acestea sînt:

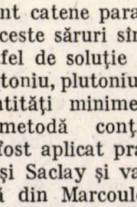
a) Extracția cu solvent (tributilfosfat).

b) Precipitare cu acid oxalic. Pentru precipitare, soluția trebuie să fie 0,7 normală în acid azotic și clorhidric. Se întrebuințează 2,2, molecule acid oxalic pentru 1 atom plutoniu.

c) Cu rășini schimbătoare de cationi plutoniul tetravalent formează în soluție de acid azotic o sare complexă anionică.

$Pu(NO_3)_6$, care este absorbită de rășini de tipul compușilor amoniacali cvaternari.

d) Extracția cu solvenți a diverșilor compuși complecși ai plutoniului. Aceștia pot fi compuși cu β - dicetone sau dicetone fluorurate, care pot fi apoi extrase cu ajutorul hidrocarburilor aromatice sau cu solvenți cloruranți, la un *p*H strict controlat. Sărurile cvaternare de amoniu formează cu plutoniul tetravalent în soluție de acid azotic săruri complexe de tipul $Pu(NO_3)_6(NR_4)_2$. Drept săruri de amoniu cvaternare se întrebuințează compuși cu structura chimică următoare:



Radicalii R_1 și R_2 sînt catene parafinice avînd 8—10 sau 12 atomi de carbon. Aceste săruri sînt solubile în cloroform și benzen. Dacă o astfel de soluție se agită cu o soluție apoasă de azotat de plutoniu, plutoniul trece în faza organică, neantrenînd decît cantități minime de uraniu. Plutoniul obținut prin această metodă conține urme de ruteniu.

Procedeul descris a fost aplicat practic la pilele atomice franceze din Châtillon și Saclay și va fi folosit începînd din 1957 în uzina atomică din Marcoule, care va produce 15 kg Pu în anul 1957 și 100 în 1959.

09—1—083

OBŢINEREA BIOXIDULUI DE MANGAN DIN MINEREURILE DE MANGAN DE CALITATE INFERIOARĂ

Se descriu experienţele de obţinere a MnO_2 din minereuri de mangan de calitate inferioară, prin tratarea acestora cu HCl concentrat. Minereul iniţial conţinînd 34,14 % Mn şi 27,18 % Fe, s-a calcinat la 900°C timp de o oră şi apoi s-a tratat la temperatura ambiantă cu HCl concentrat, diferite perioade de timp.

Datele experimentale prezentate grafic şi tabelar arată că gradul maxim de extragere a manganului se atinge prin prelucrarea minereului cu acid timp de 20 minute, după o calcinare prealabilă la 800°C. Dintr-un minereu calcinat la 800°C şi conţinînd 36,6 % Mn şi 30,4 % Fe poate fi extras aproape 70 % Mn prin tratare cu HCl concentrat, timp de 2 minute. La hidroliza soluţiei obţinute, diluate cu o cantitate de 10 ori mai mare de apă, se precipită un produs conţinînd 85 % MnO_2 şi practic liber de Fe. Reziduul care rămîne după prelucrarea minereului cu acid clorhidric, conţine 55,54 % Fe şi 9,25 % Mn.

09—1—084

OBŢINEREA CLORURII DE ALUMINIU PRIN PROCEDEUL IN STARE FLUIDIZATĂ.

Se obţine clorură de aluminiu prin prelucrarea oxidului de aluminiu în stare fluidizată în prezenţa carbonului. Procedeul elaborat prezintă o serie de avantaje tehnologice:

Se înlătură necesitatea formării şi calcinării brichetelor din oxid de aluminiu şi cărbune, şi se obţine realizarea continuă a procesului şi folosirea acţiunei exoterme a reacţiei.

09—1 - 085

PROCEDEUL DE OBŢINERE A CROMAŢILOR

Cromaţii se obţin prin oxidarea ferocromului în stare fin măcinată, în prezenţă de CaO şi Na_2CO_3 la temperaturi apropiate dar nu superioare punctului de topire a ferocromului.

Pentru transformarea cromaţilor în stare solubilă se adaugă o cantitate suficientă de Na_2CO_3 pentru ca aproximativ jumătate din cromul conţinut în ferocrom să se transforme în N_2CrO_4.

Produsul obţinut după calcinare conţine aproximativ în cantităţi echimoleculare Na_2CrO_4 şi $CaCrO_4$.

09—1—086

OBŢINEREA ACIDULUI SULFURIC ŞI A HIDROXIDULUI DE SODIU PRIN ELECTROLIZA SULFATULUI DE SODIU.

La electroliza cu diafragmă a sulfatului de sodiu se formează acid sulfuric şi hidroxid de sodiu. Prin mărirea concentraţiei acidului şi a bazei însă, randamentul curentului scade mult şi atît acidul sulfuric, cît şi hidroxidul de sodiu rezultat sînt impurificaţi cu sulfat de sodiu. Cu toate că sînt cunoscute numeroase brevete în acest domeniu, problema nu a fost rezolvată pînă în prezent în mod satisfăcător. Din punct de vedere practic problema nu poate fi rezolvată decît prin folosirea unui electrod bipolar la care pe anod se sulfatează un metal, iar pe catod se reduce sulfatul aceluiaşi metal. Pe baza considerentelor teoretice şi a rezultatelor practice, s-a ales plumbul drept material pentru electrozi. Schema de funcţionare principală a celulei este următoarea:

$$\overset{\text{anod}}{+Pb\,|\,H_2SO_4\ aq\ -PbSO_4}\ \|\ \overset{\text{electrod bipolar}}{Pb-Na_2SO_4}\ |\ \overset{\text{catod}}{Fe-}$$

La partea anodică a electrodului bipolar unde se formează hidroxidul de sodiu, are loc următoarea reacţie:

$$Pb + Na_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow PbSO_4 + H_2 + 2NaOH$$

iar la partea catodică sulfatul de plumb se reduce prin formarea acidului sulfuric în plumb metalic:

$$PbSO_4 + H_2O \rightarrow Pb + H_2SO_4 + 1/2\ O_2$$

de aceea reacţia brută poate fi exprimată astfel:

$$Na_2SO_4 + 3\,H_2O \rightarrow H_2 + 1/2\ O_2 + H_2SO_4 + 2NaOH.$$

Se poate constata că în celulă au loc patru procese electrolitice, şi anume: dezvoltarea oxigenului în mediu de acid sulfuric pe anodul de plumb; reducerea sulfatului de plumb în acelaşi mediu; oxidarea plumbului în sulfat de plumb, în mediu alcalin şi dezvoltarea hidrogenului pe catodul de fier, în mediu alcalin. Deci realizarea metodei depinde numai de oxidarea plumbului în sulfat de plumb, deoarece celelalte reacţii sînt bine cunoscute şi au loc fără dificultăţi.

Din cauză că solubilitatea sulfatului de sodiu scade paralel cu creşterea concentraţiei de hidroxid de sodiu, iar pe de altă parte sulfatul de plumb şi hidroxidul de plumb sînt solubili în hidroxid de sodiu, formarea sulfatului de plumb în soluţii alcaline este imposibilă. De aceea nu se poate evita întrebuinţarea catodului de mercur. Pe baza încercărilor executate s-au putut trage următoarele concluzii finale:

Densitatea de curent pe anodul de plumb este în funcţie de porozitatea acestuia. Cel mai potrivit este un strat de plumb poros de 10—15 mm, depus dintr-o soluţie de azotat de sodiu pe o placă de plumb. Se lucrează cel mai potrivit la o densitate a curentului de 6—8 A/dm². Catodul de mercur circulă în canale aşezate pe deasupra anodului de plumb. Se lucrează la o densitate de 16 A/dm². Este avantajoasă întrebuinţarea unei soluţii cît mai concentrate de sulfat de sodiu neutru; *pH*-ul optim (3—4) se ajustează în mod automat în condiţiile reacţiei.

In celulă are loc următoarea reacţie:

$$Na_2SO_4 + Pb + Hg \rightarrow PbSO_4 + 2NaHg(amalgam).$$

Deoarece obţinerea acidului sulfuric şi a hidroxidului de sodiu are loc într-o altă celulă, randamentul în curent electric se cifrează la 90—92 %. Hidroxidul de sodiu se obţine prin descompunerea amalgamului de sodiu cu apa, la fel ca la electroliza clorurii de sodiu. Reducerea sulfatului de plumb se face după terminarea sulfatării, în aceeaşi celulă. Pentru a putea lucra în continuu, soluţia de sulfat de sodiu se transvazează în celula următoare, după terminarea sulfatării, introducînd în locul ei acidul sulfuric concentrat. Canalele de mercur se scot din celulă cu ajutorul unui dispozitiv de ridicat, se introduce anodul de plumb şi se execută reducerea sulfatului de plumb. După terminarea reducerii, acidul sulfuric trece din nou într-o altă celulă, iar plumbul se sulfatează în aceeaşi celulă prin introducerea unei soluţii proaspete de sulfat de sodiu.

După această metodă se poate obţine o soluţie de hidroxid de sodiu 40 %, precum şi un acid sulfuric de 50 %. Lucrînd după metodele cunoscute pînă în prezent, nu se poate obţine un acid sulfuric mai concentrat de 10—12 %, mult impurificat cu sulfat de sodiu. Pentru obţinerea unui kilogram de hidroxid de sodiu se întrebuinţează 2,8 kW/h. La reducerea sulfatului de plumb, pentru obţinerea unui kilogram de acid sulfuric, se consumă 1,1 kw/h. Pe baza acestor date se poate conclude că condiţiile energetice ale noului procedeu nu sînt mai puţin favorabile decît cele prezente la electroliza clorurii de sodiu.

09—1—987

Chimie Organică

FIXATORI PENTRU COLORANŢI DIRECŢI

Mono-di- sau triguanilmelaminele substituite sau nesubstituite, amestecurile lor sau sărurile lor acide pot fi condensate cu formaldehidă. Se formează răşini solide, incolore, solubile în apă fierbinte, care pot fi folosite ca fixatori pentru coloranţi direcţi în vopsitorie şi în imprimarea textilelor, în vederea măririi rezistenţei coloranţilor la apă. Guanilmelaminele se obţin prin încălzirea guanilureei cu acid clorhidric gazos într-un solvent inert. Guanilmelaminele substituite se prepară prin reacţia cianmelaminei cu o amină.

Condensarea guanilmelaminelor cu formaldehidă se execută în soluţie apoasă la $pH = 7{,}0$ la temperaturi de 50...100°C,

Prin evaporarea apei în vid se obţine răşina în stare solidă. Se întrebuinţează 2—6 molecule de formaldehidă pe o moleculă de guanilmelamină.

Pentru îmbunătăţirea rezistenţei coloranţilor, materialul vopsit se retratează cu o soluţie apoasă de răşină de 0,05—1 %. Un efect mai favorabil se obţine prin folosirea concomitentă a unei sări de cupru, simplă sau complexă.

Modul de preparare a unei răşini guanilmelaminice este următorul :

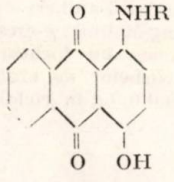
Un amestec de 160 părţi piridină anhidră şi 240 părţi nitrobenzen se saturează la 90°C cu acid clorhidric gazos şi apoi temperatura se ridică la 110°C. Introducerea acidului clorhidric se continuă şi se introduce în acest amestec, în porţiuni mici, 100 părţi de guaniluree. Amestecul de reacţie se menţine timp de 15 minute la 110°C şi apoi se răceşte la 50°C. Produsul de reacţie care s-a precipitat se separă, se dizolvă în apă fierbinte şi se ajustează *pH*-ul cu amoniac la 5—9. Se filtrează, se răceşte la 5°C şi se separă produsul de reacţie. Acesta constă dintr-un amestec al clorhidraţilor de guanilmelamină, mai ales compuşi monoguanilici. 10,2 părţi din acest amestec se dizolvă la 70...75°C în 16,2 părţi formaldehidă, 37,1 % în prealabil neutralizată. După dizolvarea completă se răceşte la 40...45°C şi se evaporă în vid cît mai repede, în vederea reducerii la minim a formării substanţelor insolubile.

§9—2—080

COLORANŢI ANTRACHINONICI FLUORURAŢI Au fost sintetizaţi coloranţi fluoruraţi antrachinonici foarte rezistenţi la lumină şi la gaze, pentru fibre de acetat de celuloză. S-au preparat două serii de coloranţi. Prima serie a fost sintetizată prin înlocuirea unei grupe hidroxilice din chinazarină cu o grupă fluor-alchi aminică. Atît numărul, cît şi poziţia atomilor de fluor în catena alchilică influenţează rezistenţa şi nuanţa coloraţiei, care variază între roşu şi violet.

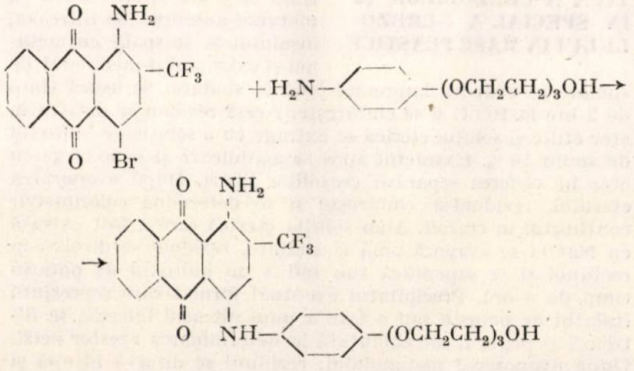
O altă serie nouă de coloranţi fluoruraţi a fost obţinută prin introducerea grupei — CF_3 în poz ţia 2 a nucleului antrachinonic. Aceşti coloranţi au fost sintetizaţi prin reacţia 1-amino-4-brom-2-trifluoremetil antrachinonei cu diverse orto sau para hidroxipolietoxi-aniline. Ei au coloraţii albastre strălucite şi au o rezistenţă excelentă la lumină.

Coloranţii din prima serie sînt de tipul următor :



unde R poate însemna grupe ca de exemplu $CHF(CH_3)$, CF_3, CH_2CF_3, $CH_2CF_2CH_3$, etc.

Un colorant din a doua serie se obţine în modul următor :



Compuşii *o*-şi *p*-hidroxi-polietoxi anilinele au fost preparate prin reacţia 1-clor-2 (sau 4)-nitrobenzenului cu sarea monosodică a polietilenglicolului respectiv $[NaO(C_2H_4O)_xH]$ şi apoi prin reducerea compusului nitro obţinut.

09—2—081

HIDRATAREA CATALITICĂ A OXIDULI DE ETILENĂ Prin obţinerea etilengl'colului, oxidul de etilenăse hidratează fie în prezenţa acidului sulfuric, fie a hidroxidului de calciu sau de sodiu care servesc drept catalizatori. Ambele metode dau rezultate bune însă eliminarea acidului, respectiv a substanţelor bazice din produsul finit, cauzează dificultăţi. Pentru a evita aceste neajunsuri, s-a propus folosirea schimbătorilor de ioni drept catalizatori de hidratare, care pot fi apoi uşor eliminaţi din masa de reacţie. Aceştia pot fi întrebuinţaţi atît sub formă de schimbători de anioni, cît şi ca schimbători de cationi. Răşinile slab acide nu dau nici un rezultat. Randamentele sînt satisfăcătoare în sistemul heterogen, unde vaporii de apă şi apa lichidă sînt prezente concomitent. Factorul cel mai important de care depinde randamentul, este proporţia între apa şi oxidul de etilenă. Aceasta trebuie să fie de 10 :1 ca să rezulte un randament de 80 %, iar pentru obţinerea randamentului maxim posibil de circa 85 %, această proporţie trebuie să fie încă mărită.Temperatura optimă de reacţie este între 74,5...93,5°C. Peste această temperatură, randamentul scade din nou. Se lucrează la presiuni care corespund aburului saturat, la temperatura reacţiei. Un mare avantaj al procedeului îl constituie faptul că schimbătorii de ioni nu se consumă în reacţie şi nu impurifică produsul chimic. In cercetările de mai sus s-a lucrat cu schimbători de ioni foarte acizi, de diferite tipuri.

09—2—082

REGENERAREA ACIDULUI SULFURIC DE ALCHILARE CU AJUTORUL FRIGULUI Există puţine metode care nu au fost încercate pentru a regenera acidul sulfuric de alchilare. Una dintre metode ajunsă în stadiul de experimentare industrială este metoda prin răcire, care are drept scop principal recuperarea acizilor de alchilare, în special cei care conţin mai mult de 90 % aciditate totală (exprimată în H_2SO_4). Principiul metodei este următorul :

Acidul provenit din reacţia de alchilare este contaminat de sulfat monoalchilic, sulfat dialchilic, polimeri cu greutate moleculară mare şi apă. Aceste impurităţi determină cantitatea de acid sulfuric care va rămîne în soluţia mumă şi punctul eutectic sub care cristalizează impurităţile.

Tratamentul începe cu adăugarea de anhidridă sulfurică sau oleum, care elimină practic toată cantitatea de apă liberă. Acidul întărit este trecut apoi printr-un amestecător unde este dispersat fin şi pus în suspensie în 2—2,5 volume de propan izobutan lichid.

Emulsia este îndreptată apoi către un al doilea amestecător unde intră în contact cu un nămol cristalin de acid sulfuric care provoacă cristalizarea emulsiei. Temperatura în cristalizor este menţinută între —35 şi —30°C la o presiune de aproape 0,35 kg/cm². O parte din nămolul cristalin evacuat pe la partea inferioară, este recirculat, în vederea operaţiunii care urmează şi restul este pompat într-o centrifugă cu coş. Cînd turta cristalină a atins o oarecare grosime, se opreşte intrarea materialului şi se spală cu propan-izobutan lichid. La sfîrşitul spălării se evacuează turta şi se redeschide supapa de admisie. Turta este încărcată într-un recipient de topire, unde este lichefiată prin schimb indirect de căldură, provenind de la vaporii condensaţi care ies din compresorul de propan-izobutan. Acidul regenerat (în jurul a 99 %) este evacuat şi combinat cu o mică parte de acid de tratat, spre a-l readuce la o concentraţie de 95—96 % la care se reîntoarce la reacţia de alchilare.

09—2—083

OBŢINEREA BUTADIENEI PRIN SCINDAREA DIRECTĂ A BUTANULUI. Curentul de gaze proaspete constînd mai ales din n-butan şi gazele recirculate care conţin butan şi butilenă, preîncălzite la 620°C, se introduc în reactoare orizontale. In reactor se găseşte un catalizator cromat-aluminat în pat fix care dehidrogenează butanul, la 610°C şi la o presiune de 150 mm coloană Hg. Reactoarele lucrează periodic timp de 8—10 minute. Gazele care ies din reactor se răcesc brusc cu ulei şi sînt apoi separate de acesta. Gazele impure rezultate sînt

apoi separate în fracţiunea C_4 şi în hidrocarburi superioare. Din fracţiunea C_4 se obţine butadiena, fie prin extracţie cu furfurol, fie prin extracţie în fază lichidă cu acetat de cupru amoniacal. Din gaze poate fi, de asemenea, separată butilena.

09—2—084

O NOUĂ METODĂ DE FABRICARE A ACIDULUI TRICLORACETIC Spre deosebire de procedeul vechi în care se obţine acidul tricloracetic prin oxidarea cloralului, noua metodă întrebuinţează drept materie primă hexacloracetonă. Aceasta se scindează cu ajutorul unei soluţii apoase de hidroxid de sodiu, la temperatura de 25...30°C în cloroform şi tricloracetat de sodiu. Faza apoasă care conţine tricloracetatul de sodiu se separă de cloroform şi se tratează cu acid sulfuric 90—95%, folosind o moleculă acid la o moleculă sare. După decantare se separă faza organică care conţine circa 95% din acidul tricloracetic format de soluţia de bisulfat de sodiu, care este mai uşoară şi se prelucrează în mod obişnuat. Procedeul nou dă un acid tricloracetic mai pur decît cel care se poate obţine după metoda veche.

09—2—085

GRANULAREA UREEI Ureea topită este adăugată cu picătura în ulei mineral sau vegetal a cărui temperatură este cu 15° mai mică decît punctul de topire al ureei. Se obţine uree granulată, acoperită cu o peliculă protectoare împotriva umezelei.

09—2—086

PROCEDEU PENTRU FLUORURAREA PENTACLORETANULUI Se introduc în reacţie acid fluorhidric şi pentacloretan la temperatura pînă la 240°C (preferabil pînă la 140°C). Reacţia se duce pînă la formarea monofluortetracloretanului, apoi se urcă temperatura acestuia cu cel mult 20° şi se continuă fluorurarea pînă cînd se formează exclusiv difluortricloretan.

09—2—087

PROCEDEU DE SEPARARE A NAFTALINEI PRIN EXTRACŢIE Naftalina este separată din fracţiunea de distilat din gudronul de cărbune, prin extracţie cu CH_3OH la 16...70°C cu presiune. CH_3OH se dizolvă parţial în fracţiunea de distilat; atît extractul de metanol, cît şi materia primă tratată rămîn sub formă lichidă. După separarea extractului de metanol, conţinînd uleiul de naftalină, se îndepărtează metanolul prin distilare; din uleiul obţinut se separă naftalina prin cristalizare.

09—2—088

SINTEZA ŞI ÎNTREBUINŢAREA DIMETILSULFOXIDULUI Dimetilsulfoxidul este un nou solvent cu proprietăţi interesante, care se prepară prin oxidarea catalitică a sulfurii de dimetil cu aer, în prezenţa bioxidului de azot, care serveşte drept catalizator. Sulfura de dimetil necesară pentru această sinteză se obţine, de asemenea, printr-o reacţie catalitică din hidrogen sulfurat şi alcool metilic. Dimetilsulfoxidul brut se purifică prin încălzire de bioxidul de azot şi apoi se distilă în vid. Posibilităţile principale de folosire a dimetilsulfoxidului ca solvent sînt următoarele: în industria fibrelor sintetice acrilnitrilice (orlon), pentru dizolvarea acetilenei avînd o putere mult mai mare de dizolvare ca acetona. Acetilena obţinută prin piroliza hidrocarburilor poate fi recuperată, de asemenea, din amestecul de gaze care rezultă din acest procedeu. Dimetilsulfoxidul este un bun solvent pentru etilenă, bioxid de sulf, acid clorhidric gazos, bioxid de azot, nitrocelulozâ, acetilcelulozâ, răşini, etc. El poate servi, de asemenea, drept solvent selectiv pentru produse petrolifere, avînd o afinitate deosebită pentru hidrocarburile aromatice nesaturate şi pentru compuşii de sulf. Dimetilsulfoxidul poate fi folosit ca adaos la apa care circulă în radiatoare, pentru a evita îngheţarea.

09—2—089

Chimie Analitică

DETERMINAREA *o*-, *m*-şi *p*-CREZOLULUI ŞI A FENOLULUI IN AMESTECURILE TEHNICE DE TRICREZOL Metoda se bazează pe cromatografia de repartiţie pe gel de silice. Amestecul nu trebuie să conţină mai mult de 4% etilfenol şi xilenoli. Se saturează circa 80 g gel de silice, avînd o fineţe de 40—100 sita DIN cu apă, se umectează cu 150 ml ciclohexan şi se umple o coloană de 16 mm diametru cu aceasta pînă la înălţimea de 500 mm. Pentru analiză se dizolvă o probă de circa 0,5 g în 250 ml ciclohexan uscat şi apoi se diluează astfel încît 5 ml soluţie să aibă un conţinut de circa 4 mg fenol. Printr-un tub lateral se introduce azot dintr-o bombă pentru a putea ajusta viteza de curgere la 150 ml/h. Intîi se face cu soluţia o cromatogramă orientativă. In acest scop se introduc în coloană 5 ml soluţie, se spală de trei ori cu cîte un ml ciclohexan şi se developează cu ciclohexan din rezervor. Eluatul se culege în fracţiuni de cîte 5 ml. La fiecare fracţiune se adaugă 1 ml soluţie de dibromchinon clorimină (1 g în 100 ml alcool etilic 96%) şi 20 ml soluţie tampon borat (62 g acid boric, 70 g clorură de potasiu, 1 000 ml soluţie de hidroxid de sodiu *n* în 20 litri apă), avînd un *p*H de 9,4—9,6. Fenolul, *o*- şi *m*-crezolul şi majoritatea xilenolilor se colorează în albastru, *p*-crezolul şi 1,3,4-xilenolul nu dau nici o coloraţie. La acidularea soluţiilor albastre cu o picătură de acid acetic şi extracţie cu alcool amilic, fenolul şi *m*-crezolul se colorează în violet, *o*-crezolul şi unii xilenoli în portocaliu. Compuşii individuali pot fi identificaţi cu ajutorul coloraţiei.

Pentru analiza cantitativă se face o cromatogramă separată. Se culeg numai fracţiunile care conţin compuşi individuali. Fiecare fracţiune se extrage de 10 ori cu cîte 25 ml apă distilată. Extractele apoase se introduc în baloane cotate de 500 ml, se adaugă 100 ml soluţie tampon borat, 1 ml soluţie de sulfat de cupru (0,15 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ în 1 000 ml apă) şi 1 ml soluţie de dibromchinon clorimină, se completează cu apă distilată pînă la semn şi se lasă în repaos cel puţin 2 ore, preferabil peste noapte. Intensitatea coloraţiilor se măsoară la 600—620 mμ cu colorimetrul Lange, folosind filtrul portocaliu în comparaţie cu o probă oarbă obţinută în mod identic. Legea lui Lambert—Beer este valabilă în concentraţii de 0—1 mg/50 0ml; *p*-crezolul se calculează din diferenţă, deoarece acesta nu formează indofenol colorat. Pentru determinarea curbelor de etalonare se dizolvă din fiecare compus individual 0,5 g în ciclohexan şi se procedează ca mai sus.

09—3—039

IDENTIFICAREA ŞI DETERMINAREA CANTITATIVĂ A CREZOLILOR ŞI IN SPECIAL A *o*-CREZOLULUI IN MASE PLASTICE Materialul de analizat se mărunţeşte bine şi se extrage timp de 6 ore la 60...70°C cu metanol anhidru. Se filtrează, însolubilele se spală cu metanol şi extractul şi metanolul de spălare se evaporă împreună pînă la sicitate. Se usucă timp de 2 ore la 100°C şi se cîntăreşte. Acest reziduu se dizolvă în eter etilic şi soluţia eterică se extrage cu o soluţie de hidroxid de sodiu 10%. Extractul apos se acidulează şi se extrage cu eter în vederea separării crezolilor liberi. După evaporarea eterului, reziduul se cîntăreşte şi se determină colorimetric conţinutul în crezoli. Apoi soluţia eterică care a fost extrasă cu NaOH se evaporă pînă la sicitate, reziduul se dizolvă în metanol şi se saponifică sub reflux cu hidroxid de potasiu timp de o oră. Precipitatul eventual format care reprezintă ftalatul de potasiu sau o sare a unui alt acid bibazic, se filtrează şi poate fi întrebuinţată la determinarea acestor acizi. După evaporarea metanolului, reziduul se dizolvă în apă şi se extrage cu eter etilic pentru izolarea alcoolilor din esterii prezenţi şi a uleiurilor minerale eventual adăugate. Soluţia apoasă extrasă se acidulează cu acid sulfuric şi se extrage din nou cu eter. După evaporare, se pot izola crezolii care au fost prezenţi sub formă de esteri. Aceştia se spală cantitativ

cu alcool etilic într-un pahar, se evaporă etanolul şi se încălzeşte cu o cantitate de 20 de ori mai mare de acid sulfuric concentrat la 100°C într-o etuvă, agitînd din cînd în cînd. La masa de reacţie diluată cu apă se ad ugă 25 ml acid clorhidric, ceva clorură de sodiu şi 5 g clorat de potasiu în porţiuni mici. După un repaos de 12 ore se diluează cu apă şi se extrage în mai multe rînduri cu eter. Extractele eterice reunite se completează la 100 ml. La 25 ml din această soluţie se adaugă 10 ml dintr-o soluţie proaspăt preparată de iodură de potasiu 10%, 10 ml acid clorhidric concentrat şi 20 ml etanol. La o altă cantitate de 25 ml soluţie se adaugă 100 ml dintr-o soluţie alcoolică de anilină 10% şi se tratează mai departe ca mai sus. După un repaos de 15 minute se titrează ambele soluţii cu o soluţie de tiosulfat de sodiu 0,1 *n*, folosind o soluţie de amidon 0,5% drept indicator. Diferenţa dintre valorile obţinute la titrare dă după multiplicare cu 0,0054 conţinutul în *o*- şi *m*-crezol.

Pentru determinarea *p*-crezolului se toarnă cu precauţie 5,10, 15, etc, ml soluţii eterice peste 0,15 g floroglucină şi se adaugă prin picurare acid sulfuric concentrat. Apoi se diluează cu apă şi se extrage cu eter care se colorează în roşu în prezenţa *o*-crezolului. Conţinutul în *o*-crezol se determină colorimetric prin comparaţie cu soluţii standard, preparate cu *o*-crezol pur.

09—3—040

Agrochimie

ADAOSURI DE COLORANŢI ŞI SUBSTANŢE TENSIOACTIVE LA NITRATUL DE AMONIU, ÎN VEDEREA MICŞORĂRII TENDINŢEI DE AGLOMERARE. La nitratul de amoniu, în vederea micşorării tendinţei acestuia la aglomerare sau tasare, se adaugă 0,0001—1,0% dintr-un colorant din seria aromatică, conţinînd grupe sulfonice şi solubil în proporţie de cel puţin 0,01% în soluţie saturată de nitrat de amoniu, la 20°C.

In prezenţa colorantului la temperatură sub 32°, NH_4NO_3 cristalizează din soluţie sub formă de prizme, paiete şi plăcuţe, în locul obişnuitelor prizme alungite sau ace.

Procedeul brevetat se caracterizează prin faptul că în afară de colorant se adaugă la NH_4NO_3 0,0005—1,0% greutate dintr-o substanţă tensio-activă, solubilă într-o soluţie saturată de NH_4NO_3 şi care coboară tensiunea superficială a acestei soluţii de la 85 pînă sub 50 dine/cm². Drept substanţă tensio-activă se utilizează sare de Na a acidului sulfosuccinic, a sulfatului de lauril, a met.lo eatului sulfatat, sarea de Na a acidului octilfenilmetilfosforic. Substanţele tensio-active pot fi introduse în soluţia saturată de NH_4NO_3 împreună cu colorantul, sau amestecate cu NH_4NO_3 pe cale uscată. Pelicula tensio-activă a colorantului şi a substanţei tensio-active diminuează forţele capilare care acţionează între cristale învecinate, şi prin aceasta micşorează tendinţa lor la aglomerare la temperatură de peste 32°C.

0,1% sare de Na a acidului sulfosuccinic sau de sare de Na a sulfatului de lauril, introduse într-o soluţie de NH_4NO_3 de 60%, coboară tensiunea superficială a acesteia de la 85 la 28—30 dine/cm². Drept colorant se poate utiliza amarantul, sarea de Na sau de NH_4 a trisulfoacidului p rarozanilinei, roşu-violet 5 RS şi 2-sulfoacidul 1,4-*di*-aminoantrachinona.

De exemplu, într-un cristalizator cu amestecător în care cristalizarea soluţiei de NH_4NO_3 de 96,8% începe la 133° în momentul formării unui terci gros de cristale, se introduce sub formă de praf, 0,03% fuxină (acidă) socotind asupra NH_4NO_3 şi 0,003% sare de Na a oleil — *p*-anizidil-*o*-sulfoacid. După amestecare şi răcire se obţin cristale neaglomerabile la depozitare îndelungată.

09—2—008

Macromolecule

AGENŢI DE IGNIFUGARE PENTRU FIBRE SINTETICE Policloralchil fosfonamidele care conţin unitatea structurală — RPONHCONH — unde R înseamnă grupa $CClH_2$, CCl_2H sau CCl_3 pot servi ca agenţi de ignifugare pentru fibre sintetice, avînd avantajul că fibrele textile tratate cu aceste produse nu-şi schimbă aspectul şi proprietăţile după acest tratament. Polimonoclor-metil fosfonamida se prepară prin încălzirea sub reflux a 7,2 g uree şi 20 g diclorură de clormetilfosfonil întîi la 100...200°C apoi repede pînă la 300°C sub un vid absolut de 40 mm Hg şi se ţine la această temperatură timp de 30 minute. Produsul de reacţie este un praf alb, solubil în apă şi alcool, insolubil în cloroform, benzen şi dimetilformamidă.

09—1—022

FIBRE SUPERPOLIAMIDICE DIN ULEI DE RICIN O nouă fibră poliamidică denumită rilsan a fost obţinută folosind drept materie primă ulei de ricin. Pentru fabricarea unei cantităţi de 1 kg rilsan este nevoie de 3,2 kg ulei de ricin, respectiv 6 kg sămînţă. Procesul tehnologic este relativ simplu. Triricinolatul de glicerină care se găseşte în uleiul de ricin într-o proporţie de circa 80% se reesterifică cu ajutorul alcoolului metilic sau etilic, în vederea obţinerii esterilor respectivi ai acidului ricinolic (1).

$$CH_3\cdot(CH_2)_5-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH=CH\cdot(CH_2)_7-COOCH_3 \qquad (1)$$

Acest ester se transformă în vid la circa 500°C prin cracare termică în esterul metilic al acidului undecilenic (2) obţinîndu-se ca produs secundar heptaldehida (3).

$$H_2C=CH-(CH_2)_8COOCH_3 \qquad (2)$$

$$CH_3(CH_2)_5CHO \qquad (3)$$

Acidul undecilenic liber se obţine prin hidroliza esterului metilic. Acidul undecilenic se tratează cu acid bromhidric în prezenţa peroxizilor obţinîndu-se acidul 11-brom-undecanic (4) pe lîngă acidul 10-brom-undecanic (5).

$$BrCH_2-(CH_2)_9COOH \qquad (4)$$

$$H_3C-CHBr-(CH_2)_8-COOH \qquad (5)$$

Acidul 11-brom-undecanic poate fi uşor separat de izomerul uleios prin cristalizare şi se transformă cu ajutorul amoniacului în acid 11-amino-undecanic:

$$H_2N(CH_2)_{10}-COOH.$$

Acesta din urmă dă prin policondensare termică la 250°C superpoliamida respectivă. Produsele secundare, ca heptaldehida şi glicerina pot fi uşor valorificate.

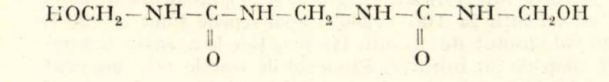
Din cauza catenei parafinice relativ lungi în molecula rilsanului, cu zece resturi de $-CH_2-$, aceasta are în stare orientată după întindere o rezistenţă la tracţiune de circa 5000 kg/cm² şi o adsorbţie de apă de nu mai mult de 2%. In schimb punctul de topire este de 186°C, adică mai jos decît a celorlalte fibre poliamidice.

09—1—023

REACŢIA CELULOZEI CU MONOMETILOL- ŞI CU DIMETILOLUREE Pînă în prezent s-a crezut că la tratamentul fibrelor celulozice pentru neşifonare, cu compuşii metilolici ai melaminei şi ai ureei, reacţia este identică în toate cazurile. In prezenta lucrare s-a arătat că monometilolureea formează catene laterale scurte de răşini pe catena celulozică, conţinînd 3—4 resturi de uree, pe cînd dimetilolureea formează catene transversale între catenele principale celulozice, avînd lungimea medie de 2 resturi ureice. Reacţia chimică este identică atît la bumbac, cît şi la viscoză, însă din punctul de vedere al

efectului de neşifonare, monometilolureea şi dimetilolureea se comportă la fel la viscoză, însă dimetilolureea este mult mai eficace la bumbac decît compusul monometilolic.

Compuşii metilolici ai ureei formează răşini la uscarea fibrelor textile impregnate, avînd greutăţi moleculare relativ reduse şi sînt în consecinţă destul de uşor solubile. Ele devin însă insolubile prin eterificare cu grupele hidroxilice ale celulozei prin acţiunea catalizatorului acid, în cursul tratamentului termic. Efectul de neşifonare se datorează acestei reacţii ultime, cînd dimetilolureea formează cu ajutorul grupelor hidroxilice punţi eterice între catenele celulozice. Structura medie a acestor punţi corespunde compusului 1,1-metilenbis-3-hidroxilureei :



De aceea se poate afirma că tratamentul termic serveşte mai degrabă la eterificarea celulozei decît la rezinificarea semicondensatelor ureice.

Fibrele celulozice tratate cu dimetiloluree sînt insolubile în reactivul lui Schweizer, ceea ce sprijină ipoteza formării punţilor rezinice între catenele celulozice, pe cînd cele tratate cu monometiloluree rămîn solubile.

09—4—024

UN NOU TIP DE CAUCIUC SINTETIC S-a obţinut recent un nou tip de cauciuc sintetic poliizoprenic care este foarte similar cauciucului natural, atît din punct de vedere fizic, cît şi chimic, aşa cum s-a putut dovedi prin analiza cu raze infraroşii şi raze Röntgen, prin osmoză, gradul de nesaturare, viscozitate, etc. Drept materie primă se întrebuinţează izoprenul care trebuie să fie purificat în mod special prin încălzire sub reflux, prin intermediul sodiului metalic şi apoi cu silice. Izoprenul purificat trebuie să fie ferit de aer şi de umiditate. Drept catalizator se întrebuinţează 0,1 părţi litiu metalic care se topeşte sub vaselină şi se agită cu o viteză foarte mare în vederea obţinerii unei emulsii care conţine particule de litiu cu un diametru de circa 20μ. Polimerizarea izoprenului are loc sub o atmosferă de heliu, avînd în vedere că emulsia de litiu este piroforă.

Prin utilizarea litiului drept catalizator se poate conduce polimerizarea izoprenului astfel, ca să se poată obţine un polimerizat care are în cea mai mare parte o structură cis—1,4— fără urme de structuri trans-1,4 şi 1,2. Se formează urme de izomeri 3,4. Celelalte metale alcaline ca de exemplu sodiu, potasiu, cesiu şi rubidiu, dau la polimerizare amestecuri de izomeri cis şi trans 1,4 ; 1,2 şi 3,4. Diferenţa între cauciucul natural şi noul cauciuc sintetic constă în faptul, că primul conţine ceva mai mult izomer cis — 1,4 şi ceva mai puţin izomer 3,4.

Noul cauciuc sintetic absoarbe ceva mai greu oxigenul decît cauciucul natural şi are o stabilitate termică mai mare. Din punct de vedere al rezistenţei la uzură, folosind aceleaşi cantităţi şi tipuri de negru de fum, rezistenţa noului cauciuc sintetic este cu circa 5% mai mică decît cea a cauciucului natural. In consecinţă înlocuirea cauciucului natural în anvelopele care sînt supuse unei solicitări foarte mari, poate fi considerată ca rezolvată.

09—4—025

PROCEDEUL CONTINUU DE OBŢINERE A POLIMERULUI ALCOOLULUI FURFURILIC Pocedeul continuu de obţinere a polimerului alcoolului furfurilic constă în trecerea unui amestec de alcool furfurilic şi 0,1 părţi greutate de H_3PO_4 diluat printr-o zonă de polimerizare la 110...125°C cu asemenea viteză ca amestecul să se afle în zona de polimerizare timp de aproximativ 15 minute. Lichidul care iese din zona de polimerizare este adus la *p*H 5—6 şi se distilă apa şi alcoolul nereacţionat. Acesta din urmă este reintrodus în zona de polimerizare. Rezultă polimerul de alcool furfurilic lichid.

09—4—026

IMPREGNAREA ŢESĂTURILOR CU UN PRECONDENSAT DIN ACETONĂ ŞI FORMALDEHIDĂ Prin condensarea foarte atentă a acetonei cu formaldehidă se poate obţine un precondensat din monomeri, liberi de polimeri, care este foarte indicat pentru tratarea ţesăturilor textile. Ţesăturile de bumbac sau de viscoză tratate cu acest produs nu se contractează şi îşi păstrează şi după impregnare tuşeul plăcut.

Se amestecă 150 părţi de acetonă, 840 părţi formaldehidă, 37% şi 14 părţi hidroxid de sodiu 41,7%, după ce au fost răcite în prealabil la 20°C. Amestecul are un *pH* = 11 şi o greutate specifică 1,04. Reacţia este exotermă, şi temperatura nu trebuie să depăşească 40°C. La o temperatură de 25°C, reacţia este terminată în 6—8 ore. Se obţine un lichid siropos cu un *p*H de 7—8 avînd densitatea de 1,12. Acesta conţine drept monomeri tetrakis-metilolacetonă. Reacţia poate fi întreruptă prin ajustarea *p*H-ului la 6, adăugîndu-se acid clorhidric diluat în vederea obţinerii compuşilor cu mai puţin de 4 grupe metilolice.

Ţesăturile vor fi tratate cu monomerul într-o baie care conţine : 100 ml soluţie, 3 părţi sodă calcinată şi 12 ml lichid siropos obţinut la condensare. După uscare la temperaturi moderate, monomerul se polimerizează la temperatura de 130...140°C timp de 1—2 minute.

09—4—027

ACIZII BIBAZICI PENTRU FIBRE SINTETICE Dezvoltarea rapidă a fibrelor poliesterice şi poliamidice a răşinilor poliuretanice, a plastifianţilor, a lubrefianţilor sintetici şi a altor produse similare, a dat un mare impuls industriei de sinteză a acizilor organici bibazici. Astfel, acidul izoftalic a devenit un produs important ca înlocuitor al acidului ftalic în răşini alchidice. Acidul izoftalic se obţine prin oxidarea *m*-xilenului, de o puritate de cel puţin 95%. Etilbenzenul şi *o*-xilenul prezenţi în amestec se transformă în acid benzoic. Produsul final conţine 98% acid izoftalic şi 2% acid tereftalic.

Din *p*-xilen pur se obţine prin oxidare întîi acid *p*-toluic. Acesta se transformă prin esterificare în esterul metilic. Apoi se oxidează şi a doua grupă metilică în carboxil. Printr-o nouă esterificare se obţine tereftalatul de dimetil care este o materie primă importantă pentru fibre terilenice.

S-a elaborat o nouă metodă pentru fabricarea acizilor ftalici dintr-un amestec de xilen. Drept catalizator se întrebuinţează un săpun de cobalt. In prima fază se oxidează etilbenzenul (prezent ca impuritate) în acetofenonă, iar xilenii formează acizi toluici. In a doua fază, acizii toluici sînt transformaţi în acizi ftalici. Se întrebuinţează aer ca agent de oxidare.

După o metodă nouă, se pot obţine din acizii graşi ai seului şi acizii graşi saturaţi cu ajutorul acidului azotic diluat, un amestec de acizi mono-şi bibazici. Circa 80% din amestec sînt acizii bibazici C_6—C_{10}. Dezavantajul este că produsul rezultat este un amestec.

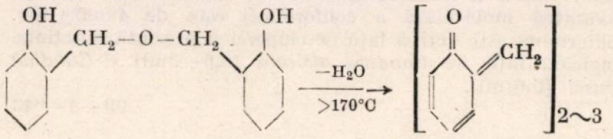
Un amestec de izomeri ai acidului sebacic se obţine din butadienă şi sodiu (şi probabil CO_2). Procedeul este încă în stadiul de experimentare.

Prin fermentarea melasei se obţine cu randamente bune acid itaconic, care poate servi ca materie primă pentru diverse mase plastice şi plastifianţi.

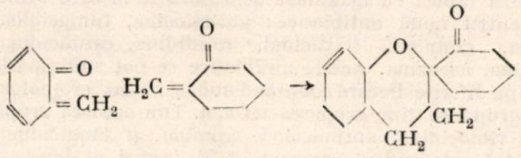
09—4—028

***o*-CREZOL, CA MATERIE PRIMĂ ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ** Avînd în vedere lipsa de fenol pe piaţa mondială, atenţia chimiştilor a fost atrasă de *o*-crezol, care nu a avut pînă în prezent decît o utilizare redusă. Folosirea cea mai importantă a *o*-crezolului este drept materie primă la obţinerea răşinilor sintetice şi a pulberilor de presare. Aceste pulberi de presare încă nu au dat rezultate satisfăcătoare, deoarece acestea nu se întăresc destul de repede. Cercetările au arătat că la tratamentul termic al maselor plastice *o*-crezolice peste 170°C,

eterul *0,0'*-dioxi-dibenzilic rezultat la condensarea o-crezolului cu formaldehida, se transformă în chinonmetide dimere sau chiar trimere :



Chinonmetidele se condensează apoi între ele prin formarea compușilor cromanici :



Deci cu ajutorul compușilor chinometidici se pot obține rețele spațiale tridimensionale.

Este un fapt bine cunoscut că amestecul celor trei izomeri de crezol nu dă mase plastice de bună calitate, dacă nu conține cel puțin 35 % *m*-crezol, care este un component trifuncțional. Dacă se calculează funcționalitatea medie a acestui amestec se obține 2,17. Pornind de la ideea că condiția obținerii maselor plastice fenolice este o funcționalitate de cel puțin 2,15, s-a brevetat recent folosirea concomitentă cu *o*-crezol, a unor compuși polifuncționali, ca de exemplu dician-diamida, melamina și furfurolul . Astfel de amestecuri sînt de exemplu : circa 0,6 molecule diciandiamidă, circa 1,4 mol *o*-crezol și circa 4 mol formaldehidă ; sau 1,0 mol *o*-crezol, 1 mol furfurol și 0,04 mol melamină.

Un alt amestec folosit cu succes în practică constă din ;

100 părți fenol,.	~ 1,06 mol
100 părți *o*-crezol . . .	~ 0,92 mol
90 părți furfurol . . .	~ 0,94 mol
90 părți formaldehidă 37 % . .	~ 1,11 mol
20 părți diciandiamidă . . .	~ 0,24 mol

Acest amestec are o funcționalitate medie de 2,58.

Un produs similar cu calități ireproșabile a fost obținut din următorul amestec :

100 părți *o*-crezol	~ 0,92 mol
70 părți formaldehidă 37 % . .	~ 0,85 mol
10 părți furfurol . . .	~ 0,11 mol
10 părți pirocatechină . . .	~ 0,10 mol

Obiectele presate cu ajutorul pulberilor de presare pe bază de *o*-crezol au proprietăți mai avantajoase decît cele confecționate cu rășini pur fenolice, care sînt mult mai rigide. Rețeaua spațială a maselor plastice *o*-crezolice, este mai puțin densă, motiv pentru care ele sînt mai elastice. Rezistența la apă a acestor mase este, de asemenea, îmbunătățită.

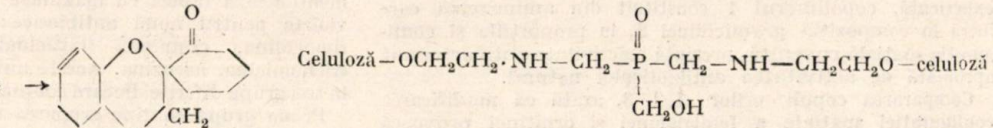
Alte folosiri posibile ale *o*-crezolului sînt multiple. Cele mai importante sînt fabricarea acidului salicilic, a dinitro-*o*-crezolului care servește drept herbicid, insecticid și rodenticid, a trinitro-*o*-crezolului folosit ca explosiv, etc. Este de menționat că *o*-crezolul poate fi transformat prin izomerizare în *m*-crezol.

09—4—029

UN NOU PRODUS INTERMEDIAR PENTRU RĂȘINI IGNIFUGE

Clorura de tetrakis-hidroximetil-fosfoniu $(HOCH_2)_4PCl$ a fost încercat ca materie primă pentru prepararea rășinilor ignifuge. Acest compus se obține cu un randament de circa 90 % prin reacția fosfinei cu formaldehidă și acid clorhidric la temperatura camerii, sub forma unor cristale incolore, solubile în apă și alcooli alifatici inferiori, insolubile în majoritatea solvenților organici. Din punct de vedere chimic, clorura de tetrakis-hidroximetilfosfoniu are proprietăți similare cu o soluție apoasă de formaldehidă.

Proprietățile ignifuge ale clorurei de tetrakis-hidroximetil-fosfoniu au fost încercate pentru prima oară pe bumbac aminat. Acesta a fost tratat cu o soluție diluată apoasă de tetrakis-hidroximetilfosfoniu și uscat apoi la 100°C. Celuloza aminată a reacționat în modul următor :

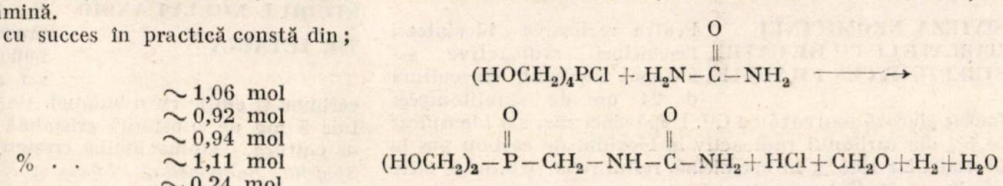


Compusul celulozic obținut nu conține clor deoarece prin reacția cu grupa aminică, compusul fosforic s-a transformat în oxid de fosfină.

Cercetările au arătat că clorura de tetrakis-hidroximetil-fosfoniu reacționează ușor cu amine, fenoli, acizi, și cu anhidridele acizilor, prin formarea unor rășini policondensate macromoleculare care au proprietăți ignifuge și sînt insolubile.

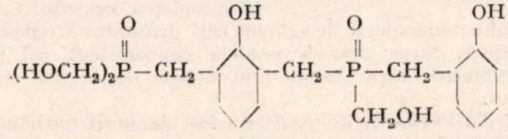
Un produs de acest gen pe bază de uree a fost preparat în modul următor : 4 g clorură de tetrakis-hidroximetilfosfoniu de o puritate de 95 % au fost dizolvate în 10 ml apă, *p*H-ul a fost ajustat cu o soluție concentrată de carbonat de sodiu la 5,0 și s-au dizolvat în această soluție 1,5 g uree. Soluția a fost apoi încălzită la fierbere sub reflux, timp de 55 minute, obținîndu-se o masă gelificată.

Produsul primar al reacției se formează conform ecuației



Produse de condensare interesante pot fi obținute, de asemenea, la folosirea melaminei, metilolmelaminelor și a etileniminei.

Compușii obținuți prin policondensarea fenolilor cu clorura de tetrakis-hidroximetilfosfoniu sînt insolubili, avînd proprietăți termoplastice. Ei sînt similari rășinilor fenolformaldehidice, sînt însă ignifuge din cauza prezenței fosforului. Acești compuși au probabil următoarea formulă structurală :



09—4—030

Medicamente

COPOLIMERI AI AMINOACIZILOR CARE FAC PARTE DIN COMPOZIȚIA GRAMICIDINEI *S*, DOTAȚI CU ACȚIUNE ANTIBIOTICA

Amestecurile de *N*-carboxi-anhidride de α-aminoacizi formează ușor copolimeri, care conțin diferiți componenți, în proporții stabilite în prealabil, dar într-o succesiune nedeterminată. S-a reușit obținerea poliaminoacizilor cu radicalii de aminoacizi conținuți în gramicidina *S* și s-a studiat activitatea lor antibiotică.

Poliaminoacizii menționați s-au preparat în modul următor :

S-au preparat α—*N*-carboxianhidridele *l*-valinei, *l*-leucinei, *l*-prolinei, *l*-(*d* și *dl*) fenil alaninei, δ-carbobenzoxi-*l*-(și *dl*)-orinitinei, *dl*-alaninei și sarcozinei ; monomerii s-au

amestecat în proporţii molare dorite, s-au polimerizat în dioxan cu ajutorul dietilaminei; grupele carbobenzoxi ale copolimerilor care au conţinut ornitina s-au îndepărtat cu ajutorul acidului bromhidric anhidru. Numărul mediu al radicalilor de aminoacizi din molecula polipeptidei s-au calculat pe baza analizei grupelor terminale. Proporţiile molare de aminoacid în copolimeri s-au determinat prin metoda cromatografiei produşilor de hidroliză acidă. Se menţionează concentraţiile minime ale polipeptidelor cercetate care inhibă dezvoltarea E. coli pe un mediu sintetic şi a Staph. aureus pe un mediu semisintetic, prin incubarea culturii (120 000 microorganisme/ml) timp de 18 ore la 37°C.

Din datele prezentate rezultă că în condiţiile date de experienţă, copolimerul 1 constituit din aminoacizii care intră în compoziţia gramicidinei S, în proporţiile şi configuraţia spaţială cuvenită, prezintă o activitate antibacteriană apropiată de activitatea antibioticului natural.

Compararea copolimerilor 1, 2, 3, arată că modificarea configuraţiei spaţiale a fenilalaninei şi ornitinei provoacă numai o variaţie neînsemnată a activităţii antibacteriene. Absenţa activităţii la copolimerii 14, 16, 17, dovedeşte că radicalul ornitinei care conţine o grupă δ-amino liberă, prezintă o importanţă esenţială pentru activitatea antibacteriană. Rezultatul acesta corespunde observaţiilor făcute de unii cercetători, că gramicidina S acetilată sau dezaminată îşi pierde activitatea. Dacă aminoacizii care intră în compoziţia gramicidinei S lipsesc sau sînt înlocuiţi cu *dl*-alanina sau cu sarcozina, se menţine o bună parte din activitatea antibacteriană. In cazul copolimerului 7, această activitate depăşeşte chiar activitatea produsului natural.

Deoarece toţi poliaminoacizii studiaţi au catena deschisă, se poate considera că în limitele greutăţilor moleculare indicate, structura ciclică nu este esenţială pentru acţiunea antibacteriană. 09—5—040

SINTEZA NEOMICINEI MARCATE CU C^{14} DE CĂTRE STREPTOMYCES FRADIAE Pentru realizarea biosintezei neomicinei radioactive s-a adăugat mediului de cultură de 24 ore de spreptomyces fradiae glucoză marcată cu C^{14}. După cinci zile, s-a identificat 68,4 % din carbonul radioactiv în bioxidul de carbon pus în libertate, iar 19,5 % în neomicină, restul repartizîndu-se între miceliu şi mediul nutritiv.

Deoarece adăugarea unor compuşi la mediul nutritiv şi în special a *dl*-alaninei a acidului *l*-glutamic, a *l*-lizinei măreşte puternic formarea neomicinei, nu este exclusă posibilitatea ca aceşti compuşi marcaţi prin carbon, să servească drept precursori pentru prepararea neomicinei radioactive. 09—5—041

NARBOMICINA Dintr-o probă de sol, luată în apropierea oraşului Cannes s-a izolat o nouă specie de actinom ceţi denumită *Streptomyces narbonensis*. Suşa aceasta produce concomitent cel puţin trei antibiotice, fapt stabilit prin metoda de analiză cromatografică.

Unul din antibioticile produse a fost denumit narbomicina şi are formula brută $C_{28}H_{47}O_7N$.

In vitro, narbomicina este foarte activă faţă de o serie de microbi grampozitivi: *streptomyces pirogenes*, *streptomyces mitis*, *corynebacterium diftheriae*, *bacillus megatherium*, *micrococul pyogenes*. Toxicitatea narbomicinei este foarte redusă. Soarecii suportă bine administrarea narbomicinei în doză de 500 mg/kg corp. Narbomicina nu prezintă o acţiune chimioterapeutică. Autorii menţionează caracterizarea morfologică a *streptomyces narbonensis* cultivat pe 12 medii diferite, indicîndu-se compoziţia mediului şi condiţiile de cultivare a acestei suşe, pentru obţinerea narbomicinei. 09—5—042

FORMAREA ŞI IZOLAREA COLIFORMINEI Coliformina este produsă de o bacterie din grupa E. coli pe un mediu care conţine 1 % glucoză, 0,5 % tartrat de amoniu, 0,1 % fosfat monopotasic, 0,05 % $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ precum şi ionii Fe, Zn, Mg, şi Cu. Conţinutul înalt de coliformină se constată pe mediu cu pentoză (xiloză sau arabinoză).

Coliformina se extrage din mediul de cultură prin adsorbţie pe cristale de acid benzoic. Hidrolizatul de coliformină conţine alanina, glicocolul, serina, acizii glutamic şi aspartic, lizina, valina şi leucina, glucoză (14,8 %) şi xloză (4,3 %). Greutatea moleculară a coliforminei este de 4 000±400. Coliformina este activă faţă de ciuperci şi prezintă o acţiune fungicidă faţă de *Candida albicans* (0,6—3ml) şi *Candida Krusei* (0,6/ml). 09—5—043

ANTIBIOTICE POLIENICE Se prezintă o trecere în revistă a lucrări lor asupra antibioticilor cu legături etilenice şi acetilenice conjugate. Se menţionează tabela cu maximele de absorbţie în raze ultraviolete pentru nouă antibiotice: antimicoina, fungicidina, rimocidina, cromina, flavacidul, candidina, candicidina, trichomicina. ascozina. Aceste antibiotice se pot subîmpărţi în trei grupe diferite, fiecare conţinînd unul şi acelaşi cromofor.

Prima grupă conţine gruparea tetraen. Din această grupă fac parte rimocidina, antimicoina, cromina, şi fungicidina.

Flavacidul este unicul reprezentant al grupei a doua, şi conţine gruparea hexaen.

In grupa treia cromoforul este constituit de gruparea heptaen.

Dintre cele 4 antibiotice ale acestei din urmă grupe, candidina şi candicidina se deosebesc între ele; ascozina şi trichomacina sînt foarte apropiate de candicidină, dar identitatea lor încă nu s-a dovedit. Fumagilina se deosebeşte puternic de antibioticile polienice menţionate, prin spectrul de absorbţie şi prin spectrul antibacterian. Acesta din urmă se caracterizează printr-o activitate mai ridicată faţă de drojdie şi ciuperci, şi foarte redusă faţă de alte microorganisme. 09—5—044

STUDIUL NOULUI ANBIOTIC TETAINA S-a izolat un nou antibiotic, produs de *B. pumilus* pe bulion de cartofi; izolarea s-a efectuat prin adsorbţie pe cărbune şi eluţie cu *n*-butanol. Randamentul tetainei constituie 5 mg de substanţă cristalină pentru 1 litru de mediu de cultură. Tetaina inhibă creşterea bacteriilor din genurile *Shigella*, *Salmonella*, *Proteus* şi *Klesiella*, a *Staphylococului auriu* şi a *B. diphteriae*. Tetaina se dizolvă bine în apă, nu-şi pierde activitatea prin fierbere timp de 2 ore şi nu este inactivată de tripsină. 09—5—045

Probleme diverse

O NOUĂ METODĂ DE SEPARARE A IZOTOPILOR Dacă se iradiază vapori de mercur în prezenţa apei cu lumina unei lămpi cu mercur, care este umplută cu izotopul care urmează să fie separat, se formează numai oxidul izotopului de mercur, care este de separat. De exemplu, dacă lampa este umplută cu vapori de mercur ai izotopului ^{198}Hg, obţinut din aur de la reactor atomic, acesta emite lumina cu o lungime de undă de 2537 Å, care activează dintre cei 6 izotopi ai mercurului numai ^{198}Hg, care formează ^{198}HgO. Acest izotop poate fi concentrat cu ajutorul acestei metode pînă la 60 %. 09—6—026

PREZENŢA HIDROCARBURILOR AROMATICE SUPERIOARE ÎN AER Aerul din atmosferă a fost trecut printr-un filtru de vată de sticlă. Reziduul rămas pe filtru a fost extras cu solvenţi organici şi extractul a fost fracţionat prin adsorbţia cromatografică. Hidrocarburile au fost identificate din eluat, prin măsurarea absorbţiei în ultraviolet, în comparaţie cu soluţia substanţelor respective pure. S-au putut identifica următorii compuşi: piren, fluoranten, 1,2-benzantracen, crizen şi 1,2-benzpiren. 09—6—027

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE

Dezvoltarea utilizării energiei atomice în U.R.S.S. In vederea obţinerii de energie electrică în cantităţi mari şi la un preţ de cost care să nu depăşească pe acela al energiei electrice obţinute prin arderea cărbunilor, în cel de al şaselea plan cincinal se vor construi în U.R.S.S., 5 centrale atomoelectrice mari, cu o putere de 400—600 mii kW fiecare ; o parte din aceste centrale vor intra în funcţiune în anul 1959, iar restul în anul 1960.

Ca moderatori de neutroni în aceste centrale atomoelectrice se vor folosi grafitul, apa grea sau apa. In reactorii în care moderatorul este apa obişnuită, combustibilul nuclear este alcătuit din bare de bioxid de uraniu natural, acoperite cu un strat de protecţie din zirconiu. Apa sub presiunea de 100 at la o temperatură de 250°C se introduce în reactor unde se încălzeşte cu 20 . .25°C datorită căldurii ce se produce în procesul de dezintegrare în lanţ ; din reactor apa astfel încălzită este trecută printr-un generator de abur unde cedează o parte din căldură şi apoi este retrimisă din nou în reactor, în circuit închis, cu ajutorul pompelor. Aburul obţinut atinge o presiune de 30 at şi acţionează turbine cu o putere de 70 000 kW ; un singur reactor de acest tip acţionează 3 asemenea turbine.

Un al doilea tip de centrală atomoelectrică ce se va construi în U.R.S.S. în cel de al şaselea cincinal, va fi asemănătoare primei centrale atomoelectrice pusă în funcţiune de Academia de Ştiinţe U.R.S.S.. Reactorul acestei centrale va folosi ca moderator de neutroni grafitul sub formă de blocuri, iar ca fluid, transportor de căldură, apa sub presiune. Căldura preluată de aceasta va fi transmisă aburului care atinge la 90 at 480 . . 500°C şi care va acţiona 2 turbine de cîte 100 000 kW fiecare.

La cel de al treilea tip de centrală atomoelectrică ce se va construi în aceeaşi perioadă, moderatorul de neutroni va fi apa grea, iar fluidul transportor de căldură, oxidul de carbon, care circulă în circuit închis. Caracteristicile acestei instalaţii au fost prezentate de profesorul V. Vladimirski la conferinţa din octombrie 1955 de la New-York.

In afară de aceste centrale atomoelectrice de mare capacitate se vor mai pune în funcţiune în anii 1959—1960 cîteva instalaţii experimentale cu o putere de 50 000 kW fiecare.

Unul dintre reactorii experimentali va folosi ca moderator de neutroni apa obişnuită, care va trece direct sub formă de abur slab radioactiv în turbină, evitîndu-se astfel sistemul cu generatori de abur. Această instalaţie va funcţiona cu o presiune mult mai scăzută a apei în reactor.

Un alt tip de reactor experimental va fi „reactorul omogen" în care combustibilul nuclear nu se va mai găsi sub forme compacte de bare sau de plăci, ci sub forma unei pulberi fine suspendate în apă grea.

De asemenea, se va construi un reactor avînd ca moderator grafitul, iar ca fluid transportor de căldură, sodiul topit, fapt ce permite obţinerea de temperaturi ridicate în reactor, fără să fie necesare dimensionări corespunzătoare presiunilor înalte folosite în cazul folosirii apei.

Insfîrşit se preconizează construirea de reactori experimentali cu „reproducere lărgită" în care se formează cantităţi mai mari de noi combustibili nucleari, decît aceia consumaţi efectiv pe seama componenţilor activi ai reactorului. U 238 sau Th 232.

* * *

Consumul de produse petrochimice pentru industria fibrelor sintetice. In tabela de mai jos se indică în milioane dolari 1955 consumul de produse livrate de industria petrochimică pentru fabricarea fibrelor sintetice în anii 1950 şi 1953, precum şi necesarul pentru anii 1960 şi 1975.

	1950	1953	1960	1975
Etilenă	1,3	6,1	17,1	75,2
Acetilenă . . .	1,2	4,2	14,8	66,2
Nitril acrilic . .	2,9	26,6	89,2	310,0
Acid cianhiric .	5,0	46,5	154,8	537,7
Amoniac	1,2	4,0	8,2	26,0
Benzen . . .	8,8	21,1	26,4	70,5
p-Xilen	—	4,5	19,3	128,5
Anhidridă acetică	—	127,6	159,6	252,0
Acid acetic . . .	—	159,6	199,5	315,0
Acetonă	—	6,3	7,9	12,

* * *

Un nou medicament. Sub denumirea de Nitrinal s-a dat recent în folosinţă un nou medicament pentru tratamentul anghinei pectorale. Fiecare tabelă de nitrinal conţine 16 mg tetranitropentaeritrită şi 4 mg dibrom- dimetilolpropan. Noul medicament are o acţiune spasmolitică asupra arterelor şi arteriolelor.

* * *

Ştiri din R.P. Bulgaria. La mijlocul lunii noiembrie 1955, a început în R.P. Bulgaria construcţia unui combinat pentru fabricarea cuprului. Această unitate, care va intra în funcţiune peste 3 ani, va folosi materii prime indigene şi va livra cupru electrolitic pentru industria electrotehnică precum şi alte semifabricate. In paralel gazele rezultate de la prăjirea sulfurilor vor fi tranformate într-o instalaţie alăturată în acid sulfuric, care la rîndul său va fi transformat în sulfat de cupru.

* * *

Ştiri din R. Cehoslovacă. Producţia de îngrăşăminte azotoase a crescut de la 38 000 t N_2 în 1953, la 41 800 t N_2 în 1954 şi la 65 000 t N_2 în 1955, iar producţia de îngrăşăminte fosfatice a crescut în aceeaşi perioadă de la 74 000 t P_2O_5 la 89 500 t P_2O_5, respectiv 104 700 t P_2O_5.

Producţia de acid sulfuric a crescut de la 312 000 t în anul 1953, la 343 200 t în 1954.

De asemenea, în anul 1955, producţia de sulfamide a crescut cu 26%, cea de penicilină cu 50%, iar cea de streptomicină cu 81% faţă de anul precedent.

Cea de a doua fabrică de antibiotice a cărei construcţie a început în anul 1955 la Slovenska—Lupca, şi-a început producţia. Această instalaţie, construită cu sprijinul URSS-ului va fabrica în afară de penicilină, streptomicină şi alte antibiotice pentru industria alimentară şi pentru agricultură.

Chimiştii de la Universitatea din Praga au descoperit recent că acidul imidazolilacrilic (acidul urocaninic) conţinut în sudoarea umană are o puternică acţiune de reţinere a razelor ultraviolete şi constituie un mijloc natural de protecţie a organismului împotriva acţiunii acestor raze cu un efect mult mai puternic decît toate preparatele folosite pînă acum în acest scop.

* * *

Ştiri din R. P. Ungară. Industria chimică maghiară a primit importante fonduri de investiţii pentru a-şi extinde activitatea ; astfel pentru construirea Combinatului de azot şi produse organice de la Tisa, s-au acordat 75 milioane forinţi, pentru dezvoltarea unei instalaţii de acid sulfuric la Uzina chimico-metalurgică Hungaria, 6 milioane forinţi, pentru construirea unei instalaţii de DDT, 15 milioane forinţi, iar pentru construirea unei fabrici de perlon, 18,7 milioane forinţi.

— Consumul de îngrăşăminte azotoase a atins în 1956,200 000 t, iar în 1957 se prevede o creştere a acestuia la 270 000 t. Pentru acoperirea acestui consum, în momentul de faţă se recurge la import deoarece instalaţia de la Pet care are o vechime de 22 ani, mărindu-şi prin modernizare capacitatea, ajunge la o producţie anuală de 24 000 t N_2, iar a doua instalaţie de îngrăşăminte care a intrat în funcţiune abia în decembrie 1955 la Kazint-Barcica va produce în final 32 000 t N_2 sub formă de kalkamonsalpetru. Acoperirea necesarului de îngrăşăminte azotoase se va realiza în final prin punerea în funcţiune a instalaţiei de amoniac în cadrul Combinatului de la Tisa care se află în curs de construcţie şi care va produce în final 48 000 t N_2, astfel că împreună cu cele 2 uzine existente se va ajunge la sfîrşitul acestui plan cincinal la o producţie totală de 100 000 t N_2.

* * *

Ştiri din R. P. F. Jugoslavia. De curînd s-a terminat construirea primului ciclotron şi a început construirea unui reactor nuclear pentru cercetări în domeniul fizicei atomice, a chimiei nucleare, pentru producţia de izotopi radioactivi şi instruirea tehnicienilor în

problemele energiei nucleare. Acest reactor va folosi drept combustibil nuclear uraniu indigen, pentru a cărui prelucrare, dispozitivele și instalațiile necesare au fost procurate cu sprijinul URSS.

* * *

O nouă instalație de îngrășăminte fosfatice în R.P. Chineză. La sfîrșitul acestui an va intra în funcțiune în provincia Yunnan o instalație de acid sulfuric — superfosfat, cu o capacitate de producție anuală de 100 000 t superfosfat.

* * *

Exportul de îngrășăminte azotoase din R.P. Germană. Îngrășămintele azotoase constituie unul dintre principalele produse de export ale industriei chimice din R.F.G., ele ocupînd valoric 7,9 % din produsele chimice de export. Printre țările importatoare de îngrășăminte azotoase, R.F. Chineză ocupă primul loc, volumul importului acestor produse din R.F.G. crescînd de la 4,4 milioane DM în 1954, la 52,6 mil. DM în anul 1955.

De asemenea, Spania a importat din R.F.G. în anul 1955 îngrășăminte azotoase în valoare de 33,6 milioane DM față de 19,5 milioane DM cît reprezintă valoarea importului acestor produse în anul 1954. In ceea ce privește Egiptul, deși acesta ocupa în 1954 primul loc printre consumatorii de îngrășăminte azotoase din R.F.G. cu o valoare de 41, 3 mil. DM, în anul 1955 a importat o cantitate mai mică (32 mil. DM), iar în viitor se consideră că exportul pentru Egipt va scădea și mai mult datorită faptului că în Egipt se construiește o mare instalație de îngrășăminte azotoase.

Printre consumatorii importanți de îngrășăminte azotoase din R.F.G. se enumără India, care în 1955 a achiziționat produse în valoare de 12,3 mil. DM, — R.P.D. Coreea cu 11,9 mil. DM, Grecia cu 11,8 mil. DM.

* * *

O nouă intalație de acid sulfuric în Finlanda. La începutul acestui an a intrat în funcțiune la Harjavalta în vestul Finlandei, o nouă instalație de acid sulfuric, cu o capacitate de producție de 200 t/zi. Această instalație care funcționează cu turnuri și folosește ca materie primă gazele rezultate la prăjirea minereurilor cuprifere ce se prelucrează într-o instalație alăturată. Acidul sulfuric obținut în această instalație este folosit la fabricarea superfosfatului.

* * *

Creșterea producției de îngrășăminte în Grecia. In afara unei instalații de superfosfat care funcționează din anul 1934 cu o capacitate de producție de 40 t/zi, o a doua instalație pentru fabricarea îngrășămintelor construită mai recent la Pireu și-a mărit capacitatea de producție de la 60 la 100 t/zi superfosfat triplu.

* * *

Noi instalații pentru fabricarea amoniacului. In Mexic a început construirea a două noi instalații pentru sinteza amoniacului, folosind ca materii prime subprodusele industriei petrochimice. Una din aceste instalații cu o capacitate de 35 000 t/an amoniac, costă 6 milioane dolari.

In S.U.A., o instalație similară cu o capacitate de 60 000 t/an se află în curs de construcție: ea va folosi ca materie primă hidrogenul, rezultat ca subprodus la fabricarea etilenei, care se pare că este mai ieftin chiar decît cel obținut direct din gaz metan, și azotul care se obține prin lichefierea aerului.

* * *

Stabilitatea azotatului de amoniu. Cercetări recente au stabilit că azotatul de amoniu chimic pur, poate exploda la temperaturi cuprinse între 227 și 344°C sub presiuni cuprinse între 180 și 200 kg/cm². In ceea ce privește azotatul de amoniu folosit ca îngrășămînt, pentru acesta limitele periculoase coboară între 114 și 350°C pentru presiuni cuprinse între 140 și 190 kg/cm². Prin adaos de substanțe organice se ridică temperatura critică, însă se reduce presiunea. Cu prilejul cercetărilor făcute nu s-a putut confirma faptul că prezența substanțelor organice în proporții mici (1,5 %) ar putea provoca explozii la temperaturi joase. Dimpotrivă pericolul de explozie al azotatului de amoniu, se mărește prin adaos de carbonat de calciu în proporție de 25 %.

* * *

Un nou procedeu pentru reducerea evaporării apei în rezervoare. Prin adăugirea unei mici cantități de alcool octilic, care se așează într-un strat monomolecular la suprafața apei, pierderile de evaporare sînt sensibil reduse, fără ca acest produs să stînjenească viața acuatică sau să altereze calitatea apei potabile sau a celei destinată industriei sau agriculturii.

* * *

Construirea unei rafinării de petrol în Grecia. La sfîrșitul anului 1955, a început construirea primei rafinării de petrol la Aspropirgos, 20 km vest de Atena. Această rafinărie care va prelucra anual 1,3 milioane tone țiței, va acoperi toate nevoile țării în combustibili lichizi.

* * *

Folosirea sulfatului feric în agricultură. Sulfatul feric și-a găsit recent un important debușeu în agricultură sub forma unui produs care conține 70 % substanță activă și 30 % materiale inerte. El este folosit pentru ameliorarea structurii și a capacității de absorbție a apei în solurile alcaline.

O nouă instalație de acid sulfuric în Olanda. In momentul de față s-a terminat proiectarea unei noi uzini de acid sulfuric de contact, care va folosi ca materie primă sulful elementar și care va intra în funcțiune la sfîrșitul acestui an, cu o capacitate de producție de 300 t acid 100 % pe zi.

* * *

Noi stabilizanți pentru policlorura de vinil. Policlorura de vinil are o stabilitate limitată la căldură și la lumină deoarece sub influența acestor factori, în timp, se produce o degajare de acid clorhidric care schimbă aspectul și calitatea acestui polimer. Ca stabilizanți pentru menținerea calităților inițiale se folosesc săruri de plumb care trebuie să satisfacă simultan următoarele condiții: să neutralizeze acidul clorhidric chiar la formarea acestuia, să aibă o stabilitate termică bună, să fie antioxidant, să creeze un ecran față de razele ultraviolete și însfîrșit să fie insolubil în apă.

Printre produsele care dau rezultate satisfăcătoare se enumără: sulfosilicatul de plumb, ortosilicatul de plumb, sulfatul tribazic, salicilatul, fosfitul dibazic, ftalatul dibazic și stearatul dibazic de plumb.

* * *

O nouă masă plastică. Sub numele de Novodur a fost recent lansată în fabricație o nouă masă plastică prezentînd o rezistență remarcabilă la șocuri. Novodurul se obține prin copolimerizarea nitrilului acrilic cu butadiena și stirenul și devine termoplastic între 200 și 300°C. Datorită proprietăților sale, Novodurul va înlocui metalele pe scară mare în fabricația de foi, plăci, conducte, atît în industria chimică, cît și în celelalte ramuri industriale.

* * *

Ameliorarea peliculelor de cloreauciuc. Durata menținerii peliculelor de clorcauciuc poate fi considerabil mărită incorporînd în această masă, înainte de aplicare, circa 1 % dilaurat de dibutilstaniu. Acțiunea acestui adaos se datorește faptului că acidul clorhidric care se degajă din clor cauciuc sub acțiunea umidității sau a luminii solare, este neutralizat pe măsură ce se formează și astfel nu atacă piesele de beton sau din oțel care sînt acoperite.

* * *

O nouă peliculă protectoare pentru lemn. Sub numele de Kosinol s-a pus recent în vînzare în Austria o nouă peliculă protectoare pentru lemn. Kosinolul care este o dispersie apoasă de acetat de polivinil conținînd emulgatori, stabilizanți, plastifianți și agenți de conservare, poate fi colorat cu pigmenți organici și prezintă marele avantaj că poate fi aplicat pe lemnul umed fără

ca acesta să fi suferit vre-un tratament prealabil. Uscarea peliculei de Kosinol este relativ rapidă în sensul că la un lemn cu conținut de 45% umiditate, uscarea se termină în 45 minute, iar pelicula formată rezistă la agenții atmosferici, la lumină, este foarte elastică și protejează lemnul împotriva putrezirii datorită agenților de conservare pe care-i conține.

* * *

O fabrică de Nylon se construiește în Belgia. In curînd va intra în funcțiune lîngă Gand, prima fabrică de fibre Nylon, folosind procedeul Dupont. Noua instalație va dispune de o capacitate inițială de 360 t/an cu posibilități de mărire la 600 t/an și va livra în prima etapă fibre industriei textile. Intr-a doua etapă, instalația descrisă va produce fibre de o calitate specială pentru industria anvelopelor.

* * *

Noi utilizări ale polietilenei. Folosirea polietilenei la căptușirea reactorilor din industrie, la fabricarea conductelor, a recipienților, a flacoanelor și ambalajelor pentru medicamente și alimente, precum și la ambalaje pentru diferite produse tehnice și bunuri de consum popular este cunoscută de mai multă vreme. Recent polietilena a început să fie folosită și în agricultură la construcția serelor pentru legumele și fructele timpurii în condiții foarte economice. Astfel s-a calculat că pentru acoperirea unei sere de 25 m lungime și 5,5 m lățime, folosind un strat dublu de polietilenă, costul materialului revine la 50$, al armăturii la 150$ în timp ce acoperirea aceleași sere cu sticlă revine la 4 000.$

* * *

Un nou cauciuc sintetic. Acum doi ani s-au început în S.U.A. încercări în faza pilot în vederea fabricării unui tip de cauciuc sintetic cu o constituție analoagă cauciucului natural, în vederea folosirii lui în industria anvelopelor. Noul polimer, care este un cis 1,4 polizopren care nu conține izomeri trans sau izomeri 1,2 este obținut plecînd de la izopren, prin polimerizarea acestuia în prezența catalizatorilor de tip ionic alcătuiți din metale alcaline.

Metoda de preparare diferă de aceea a cauciucurilor sintetice de tip GR—S care sînt obținute prin polimerizare în emulsie, operația fiind catalizată prin radicali liberi.

Noul cauciuc prezintă proprietăți superioare acelor caracteristici la care cauciucurile sintetice fabricate pînă acum se află sub cauciucul natural și anume: o rezistență la tracțiune ridicată, un histeresis redus și o comportare bună la căldură .

Incercările făcute cu anvelope ale căror benzi de rulare au fost confecționate din acest nou elastomer au dovedit că se poate obține o rezistență de uzură aproape identică cu a cauciccului natural.

Caracteristicile de vulcanizare ale noului cauciuc sînt practic identice cu cele ale cauciucului natural și se pot folosi aceeași acceleratori și aceeași agenți de vulcanizare. Printr-o modificare a amestecurilor și a condițiilor de lucru se poate ajunge la produse vulcanizate cu proprietăți optime pentru scopurile pentru care sînt confecționate.

Noul cauciuc se poate prelucra cu aceeași agenți de umplutură și aceeași plastifianți ca și cauciucurile naturale și sintetice. Rezistența la tracțiune este apropiată de aceea a cauciucului natural și de 10 ori mai mare decît aceea a cauciucului GR—S la rece.

Noul produs este superior cauciucului natural în ceea ce privește stabilitatea termică, datorită rezistenței sale mărite la oxidare. Rezistența față de agenții chimici și în special față de solvenți este asemănătoare cu aceea a cauciucului natural.

După experiențele făcute, noul cauciuc va înlocui cauciucul GR—S în toate cazurile în care piesele sînt susceptibile de încălzire sub influența deformărilor repetate și în special în industria anvelopelor. Ca preț de revenire, acest nou tip de cauciuc sintetic este ceva mai scump decît cauciucul GR—S și echivalează cu prețul cauciucului natural.

* * *

Valorificarea chimică a produselor petrolifere. Din tonajul total al țițeiului prelucrat în rafinăriile din S.U.A. 1,5% adică 4,5 milioane tone au constituit hidrocarburi alifatice folosite ca produse chimice, iar în R.F.G., 1,3% adică 208 mii tone.

— In Anglia va intra în funcțiune în anul 1958 o instalație petrochimică amplasată în preajma rafinăriei Hampshire, care va prelucra anual 250 000 tone țiței în produse chimice. Această instalație al cărui cost este apreciat la 9 milioane lire va produce butadienă, iar din etilenă, propilenă și butilenă se vor fabrica mase plastice, fibre sintetice precum și detergenți și negru de fum.

* * *

Creșterea producției de țiței în R.P.F. Jugoslavia. Producția de țiței a R.P.F. Jugoslavia a crescut de la 172 076 t în 1953 la 216 267 t în 1954, atingînd 258 000 t în anul 1955.

* * *

Mărirea capacității de prelucrare a țițeiului în R.P. Polonă. Capacitatea rafinăriilor din R. P. Polonă crește de la 580 000 t în 1955 la 1 230 000 t în 1960 și la 1 625 000 t în 1962. Această creștere se va realiza prin construirea unei noi rafinării care va putea prelucra în 1960, 445 000 t, iar în 1962 circa 840 000 t. In perspectivă se întrevede construirea unei rafinării care va prelucra anual 2 milioane tone țiței.

O nouă fabrică pentru fabricarea formaldehidei. Pornind de la gazele naturale prin oxidare directă, se obține formaldehida într-o nouă instalație cu o capacitate de producție anuală de 180 000 t; această instalație se consideră în momentul de față ca fiind cea mai mare din lume.

* * *

O nouă fabrică de cauciuc sintetic. In Franța va intra în funcțiune în anul 1958 a treia fabrică din lume de butil-cauciuc, cu o capacitate anuală de producție de 20 000 t.

* * *

Evoluția producției de mase plastice. In Anglia în anul 1955, producția de mase plastice a atins 320 000 t, ceea ce reprezintă o creștere cu 46 000 t față de anul 1954 și o dublare față de 1950. Din producția pe anul 1955, 85 000 t în valoare de 23 milioane lire, au fost exportate. Principalii consumatori sînt: Australia, Uniunea Sud Africană, Danemarca, Suedia, Olanda și Belgia.

Pentru anul 1956, prin noile instalații construite în anul trecut se prevede un nou spor de producție. Printre instalațiile noi care se construiesc în acest an, se enumără o fabrică de polietilenă care va funcționa după procedeul BASF la presiuni înalte.

* * *

O instalație de polietilenă în India. Recent s-au pus bazele unei convenții pentru construirea unei instalații de polietilenă în India. Investițiile necesare acestei instalații care va funcționa după procedeul ICI va costa 2,5 milioane lire.

* * *

Producția de policlorură de vinil în Japonia. Pînă în anul acesta producția lunară de policlorură de vinil a atins în Japonia o medie lunară de 3 450 t din care circa 200 t au fost destinate exportului.

Față de cererile mereu crescînde, capacitatea de producție se va mări în următoarele luni la 4 750 t/lună.

* * *

Producția de fibre sintetice. In S.U.A. în anul 1954, raportul între producția de fibre naturale, artificiale și sintetice se prezintă astfel:

— bumbac:	circa	1 900 000 t
— viscoza și mătase acetat:	circa	450 000 t
— lînă:		190 000 t
— fibre sintetice:		158 550 t

Jumătate din producția de fibre sintetice este acoperită de Nylon, după care urmează Orlonul, Dacronul, Acrilanul și Dynelul.

V. I. LAINER, N. T. KUDRIAVȚEV: Bazele galvanostegiei, vol. I. (trad. din limba rusă), Editura Tehnică București, 1956, 706 p. + 213 fig.

Dintre mijloacele folosite pentru a lupta împotriva coroziunii, acoperirile metalice depuse cu ajutorul metodelor galvanice, constituie fără îndoială, în stadiul actual al tehnicii, mijlocul cel mai eficient de protecție.

Prin acoperiri galvanice, judicios executate, se asigură economii apreciabile de metale deficitare și o durată îndelungată de utilizare a pieselor, mașinilor și aparatelor.

Pe lîngă aceasta, cu ajutorul acestor acoperiri se ameliorează și se înfrumusețează aspectul exterior al obiectelor finite, iar în unele cazuri, de exemplu, în cazul aparatelor de precizie, prin acoperiri cu aur, argint sau rodiu se poate conferi suprafețelor lor proprietăți fizice deosebit de importante (modificarea capacității de reflecție, a conductibilității electrice, a proprietății antifricționale etc).

Datorită multiplelor avantaje pe care le reprezintă, acoperirile metalice se folosesc în toate domeniile industriale și mai ales în industria de mașini și aparate, în construcția automobilelor și a avioanelor, pentru protejarea instrumentelor medicale, pentru îmbunătățirea aspectului exterior al obiectelor de larg consum și în nenumărate alte domenii.

În lucrarea de mai sus recent tipărită în traducere românească, după ediția a treia publicată la Moscova, se expun ultimele rezultate teoretice și practice obținute în U.R.S.S. în acest domeniu atît de important pentru lupta împotriva coroziunii.

După ce se menționează în primul capitol principalele metode folosite pentru acoperirile metalice și se face clasificarea acoperirilor de protecție, se arată în capitolul următor dependența calității acoperirilor electrolitice de starea de curățenie a suprafeței obiectelor cum și de natura metalului ce urmează să fie acoperit.

În capitolul III se descriu metodele folosite pentru pregătirea suprafeței obiectelor metalice înainte de a fi supuse operațiilor de acoperire.

Deoarece obținerea unor depuneri satisfăcătoare depinde în cea mai mare parte de buna pregătire a suprafeței și de curățirea ei desăvîrșită pentru îndepărtarea impurităților exterioare, se arată aici în amănunt modul cum se face șlefuirea și lustruirea, cu discuri, prelucrarea obiectelor în tobe și în clopote, sablarea, perierea, degresarea chimică și electrochimică pentru îndepărtarea substanțelor grase de pe suprafața obiectelor, corodarea chimică și electrochimică în scopul îndepărtării oxizilor și în sfîrșit, decaparea și depolarizarea.

Capitolul IV tratează despre lustruirea electrolitică a metalelor. După ce se studiază principiile teoretice ale procesului, se descriu în amănunt lustruirea electrolitică a cîtorva metode (cupru, nichel, oțel, etc).

În capitolul V se studiază în amănunt factorii care influențează asupra structurii metalelor depuse electrolitic, iar în capitolul următor se studiază factorii care determină repartizarea uniformă a metalului pe suprafața catodică, adică grosimea de metal obținut, care are o importanță deosebită în protecția ulterioară a metalului de bază.

Procedeele folosite pentru zincare și cadmiere sînt expuse în amănunt în următoarele două capitole, iar studiul comparativ al acestor două feluri de acoperire în capitolul IX.

În sfîrșit, în următoarele cinci capitole se studiază succesiv cuprarea, nichelarea, cromarea, cositorirea și plumbarea.

Lucrarea destinată a fi folosită de personalul tehnico-inginerese din întreprinderi și din institutele de proiectări și cercetări care lucrează în domeniul coroziunii și al acoperirii galvanice, conține nenumărate date practice, tabele și figuri, iar la sfîrșitul fiecărui capitol o bibliografie amănunțită pentru problema respectivă.

Ing. L. Bedighian

LANDAU H. ȘI MITROFANOVICI V.: Inhibitori de coroziune București, I.D.T., 1955, 137 pag., 23 fig.

Introducerea unor substanțe anorganice sau organice în mediu corosiv — în cantități foarte mici — care inhibează procesul de coroziune, a căpătat în ultimul timp o importanță deosebită. Intrebuințarea acestor substanțe reduce consumul de materiale anticorosive și ușurează condițiile de construcție și exploatare a instalațiilor și agregatelor metalice. Folosirea pe scară largă a inhibitorilor de coroziune precum și descoperirea de noi inhibitori au scos în evidență necesitatea ca inginerii și tehnicienii să cunoască bine aceste probleme. Lucrarea tratează bazele teoriei protecției metalelor împotriva coroziunii cu ajutorul inhibitorilor, acțiunea inhibitorilor în diverse medii și factorii care influențează acțiunea lor; apoi descrie inhibitorii mai importanți și domeniile de utilizare. Studiul este completat cu tabele pentru alegerea inhibitorilor adecvați în practică.

Studiul se adresează chimiștilor, inginerilor chimiști și inginerilor din alte sectoare industriale care se ocupă cu problemele coroziunii.

GAVAT I.
Metode noi de fabricare și utilizare a produselor peliculogene
București, IDT, 1956, 82 pag.

Dezvoltarea rapidă a industriei în ultimele decenii a impus fabricarea unor produse noi peliculogene cu proprietăți superioare și îmbunătățirea produselor peliculogene existente. Cercetările recente în acest domeniu au permis și ameliorarea unor procedee de aplicare a produselor peliculogene, obținîndu-se rezultate mult îmbunătățite, atît în ce privește proprietățile peliculelor obținute, cît și economisirea de materii prime în fabricarea lacurilor și vopselelor.

In lucrare se prezintă procedeele moderne de fabricare a unor noi produse intermediare sau produse finite (lacuri și vopsele emulsionate, lacuri pe bază de rășini epoxi, rășini alchidice, rășini fenol- și uree sau melamino-formaldehidice, vopsele ignifuge, lacuri cu aplicații speciale, etc.) și progresele realizate în domeniul aplicării produselor peliculogene.

Se mai tratează și metodele moderne de încercare a comportării peliculelor în diferite condiții atmosferice și medii agresive.

Lucrarea este destinată atît inginerilor și tehnicienilor chimiști din industrie, cît și din institutele de cercetări.

„REVISTA DE CHIMIE", organ al Ministerului Industriei Chimice și al Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. * Redacția: București str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon: 3.57.28 și 3.07·30 Administrația și Casieria: Calea Victoriei nr. 118. Raion I. V. Stalin. * Revista este editată de „ASIT" * Abonamentele se primesc la sediile filialelor și subfilialelor A.S.I.T. din întreaga țară precum și prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T.. Instituțiile pot achita abonamentele pentru biblioteci și cabinetele tehnice în contul nostru de virament: Consiliul Central ASIT 0.1012 B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin, București.

Tarif pentru întreprinderi lei 96 anual; * Tarif pentru muncitori, tehnicieni și ingineri lei 30 anual: * Prețul unui exemplar 5 lei.

CONSFĂTUIREA A.S.I.T.— „VALORIFICAREA CHIMICĂ A SERPENTINELOR"

În zilele de 28 și 29 iunie a. c. s-au desfășurat la Baia Mare, din inițiativa secției chimie din Consiliului Central ASIT — grupa chimie anorganică — și cu colaborarea Ministerului Industriei Chimice și a secției chimie a filialei ASIT Baia Mare lucrările consfătuirii „Valorificarea chimică a serpentinelor".

În cadrul consfătuirii la care au participat delegați din partea Ministerului Industriei Chimice, Ministerul Ind. Materialelor de Construcții, Comitetului de Stat al Planificării institutelor ICECHIM, IPROCHIM, ICEPROM, uzinelor „Gh. Gheorghiu-Dej" și „1 Mai", au fost dezbătute procedeele elaborate de diferiți cercetători pentru valorificarea serpentinelor indigene.

În cuvîntarea de deschidere tov. ing. St. Lupan, director tehnic al institutului ICECHIM, membru în biroul secției chimie a Consiliului Central ASIT a arătat scopul consfătuirii insistînd asupra caracterului de sfat tehnic al acesteia și a necesității ca ea să ducă la concluzii tehnice concrete.

S-a trecut apoi la prezentarea referatelor.

Dr. ing. Al. Isopescu a făcut o prezentare a stadiului cercetărilor intreprinse în cadrul institutului ICEPROM.

Referatul „Prepararea sulfatului de magneziu din serpentine indigene" de ing. V. Siniansky și ing. El. Bărbulescu (prezentat de ing. El. Bărbulescu) a expus rezultatele obținute la ICEPROM prin tratarea serpentinei cu acid sulfuric. S-a obținut sulfat de magneziu și un deșeu care după activare a prezentat aceleași proprietăți decolorante ca și produsul Sondafin.

Ing. M. Weisep a prezentat referatul „Stadiul cercetărilor ICEPROM privind atacul serpentinelor cu acid sulfuric" în care s-au arătat rezultatele încercărilor efectuate la uzinele „Gh. Gheorghiu-Dej" din Baia Mare. În procedeul expus, tratarea serpentinei se face cu o cantitate stoechiometric calculată de acid sulfuric, în două faze în contracurent.

Dr. Ing. Al. Isopescu a arătat în referatul său „Valorificarea chimică a serpentinelor prin atac cu acid clorhidric" rezultatele pe care le-a obținut la ICEPROM cu această metodă care urmărește între altele crearea bazei materiale pentru metalurgia magneziului.

Referatul „Valorificarea chimică a serpentinelor prin atac cu acid sulfuric" prezentat de ing. P. Potop descrie procedeul realizat la ICECHIM de către un colectiv condus de ing. F. Ropceanu, procedeu care permite obținerea din serpentine a următoarelor produse: pămînt decolorant, pigment de fer, nichel (ca hidroxizi de Fe—Ni), SO_2 de 7% și oxid de magneziu (din descompunerea $MgSO_4$). Procedeul poate folosi acid sulfuric diluat obținut din gaze sărace în SO_2 prin cataliză umedă.

Referatul „Obținerea pămîntului decolorant, a oxidului de magneziu și a nichelului din serpentine prin metoda cu acid clorhidric cu valorificarea concomitentă a unor deșeuri de acid clorhidric" de ing. A. Kalman, ing. P. Potop și ing. M. Man (ICECHIM) descrie un procedeu în care se pot folosi pentru atacul serpentinei fie soluție de ac. clorhidric, fie gaze diluate de acid clorhidric. Reziduul silicios formează un pămînt decolorant de bună calitate, iar din soluția de cloruri se precipită fierul și nichelul. Pentru concentrarea soluției de $MgCl_2$ se folosește o instalație de evaporare cu arzător scufundat. Clorura de magneziu se descompune în oxid de magneziu și acid clorhidric (sau acid clorhidric și clor). Acidul clorhidric concentrat rezultat se recirculă sau i se dau alte utilizări (în ipoteza că pentru atac se folosesc gaze diluate de HCl).

În referatul „Valorificarea serpentinelor indigene pe cale electrolitică" ing. O. Creangă (ICECHIM) prezintă un procedeu în care serpentina este atacată cu acid sulfuric în contracurent, iar soluția de $MgSO_4$ (din care Fe, Ni, Al au fost precipitați ca hidrați) este supusă electrolizei. În afara pămîntului decolorant și a oxidului de magneziu se mai obțin nichel metalic, săruri de nichel, săruri de cobalt, oxigen și hidrogen de puritate electrolitică. Acidul sulfuric regenerat prin electroliză se reciclează în instalație.

Ing. I. Szappanyos a expus în referatul „Studiu critic asupra procesului tehnologic de fabricare a pămînturilor decolorante" tehnologia actuală de fabricare a pămîntului decolorant din bentonită la uz. „Gh. Gheorghiu-Dej" din Baia Mare. Referentul a arătat necesitatea îmbunătățirii procesului tehnologic prin modificarea sistemului de filtrare-spălare, mecanizarea unor operații etc.

Ing. G. Bond a descris în referatul „Încercările semiindustriale de prelucrarea serpentinelor pentru obținere de pămînt decolorant și sulfat de magneziu" încercările executate la uz. Gh. Gheorghiu-Dej Baia Mare prin atac cu acid sulfuric (direct și în contracurent).

A fost pus la dispoziția participanților la consfătuire referatul „Extragerea nichelului pe cale hidrometalurgică din minereurile din RPR" de prof. ing. Al. Lupu și ing. Ana Boiangiu. Procedeul utilizat de autori este cel amoniacal. Au fost studiate variante ale procesului în vederea extragerii MgO prin leșierea reziduului de la extragerea nichelului cu NH_4Cl și prin tratarea serpentinei, înainte sau după extragerea Ni cu CO_2 sub presiune.

În „Studiul tehnico-economic asupra fabricării pămîntului decolorant din serpentine" chim. S. A. Banciu (ICECHIM) a analizat din punct de vedere economic cele trei procedee prezentate de cercetătorii de la ICECHIM. În concluzia studiului se recomandă fabricarea pămîntului decolorant din serpentine prin valorificarea complexă a acestora, fie pe cale chimică, fie pe cale electrochimică. Prin valorificarea complexă a serpentinelor se obțin, în afară de pămînt decolorant și oxid de magneziu, o serie de produși secundari utili economiei naționale și se dă posibilitatea de a satisface necesarul intern și creiază disponibilități de export pentru o serie de produse chimice.

Referatele au fost urmate de discuții vii la care au luat parte tovarășii: ing. I. Pavlon, ing. Berczeller ing. O. Moscuna, ing. A. Apostolide, ing. B. Koncz, ing. Moscovici, ing. Vasilov, ing. Gheller, ing. Andrei Wohl, ing. Kardosi. Tov. Director General ing. N. Marinescu din Ministerul Industriei Chimice a expus punctul de vedere al Direcției Generale a Metalurgiei Neferoase.

Discuțiile au subliniat că valorificarea serpentinei în vederea extragerii oxidului de magneziu și obținerii de pămînt decolorant este posibilă și de dorit și au scos în evidență interesul deosebit pe care îl prezintă unele din soluțiile preconizate (cataliza umedă a gazelor sărace în SO_2, evaporarea cu arzător scufundat, descompunerea electrolitică a soluției de $MgSO_4$, etc.).

Rezoluția adoptată în încheierea lucrărilor consfătuirii cuprinde următoarele constatări și recomandări:

— În R.P.R., există mari rezerve de serpentine neomologate, care pot fi valorificate în produse utile economiei naționale și anume pămînt decolorant, oxid de magneziu și fonte cu nichel.

— Pentru precizarea bazei de materii prime se recomandă ca Comitetul Geologic să treacă cît mai neîntîrziat la omologarea rezervelor de serpentine şi bentonite.

— Se recomandă uzinei „Gh. Gheorghiu-Dej" studiul valorificării soluţiilor acide reziduale de la fabricarea pămîntului decolorant, în vederea recuperării sărurilor de aluminiu conţinute.

— Condiţiile locale de la uzinele „Gh. Gheorghiu-Dej" şi „1 Mai" indică urgentarea montării unei staţii experimentale de valorificare chimică a serpentinelor cu SO_2 din gaze sărace pe calea catalizei umede pentru eliminarea nocivităţilor provocate de aceste gaze şi valorificarea lor.

— Pentru problemele de valorificare a $MgCl_2$ şi a $MgSO_4$ rezultate din prelucrările chimice, se propune trimiterea de specialişti în R. D. G. pentru vizitarea instalaţiilor industriale care fac astfel de valorificări.

— Se constată că metoda electrolitică permite recuperarea în modul cel mai potrivit a acidului sulfuric din sulfatul de magneziu şi devine economică în centre cu surplus de energie electrică ieftină.

Constatînd că între lucrările prezentate există unele paralelisme, consfătuirea a recomandat formarea unui colectiv mixt ICECHIM-ICEPROM care să elaboreze o schemă tehnologică unică de valorificare complexă a serpentinelor în vederea obţinerii pămîntului decolorant, oxidului de magneziu şi a recuperării nichelului.

CRONICĂ

Din activitatea Federaţiei Europene de Tehnică Chimică

Federaţia europeană de tehnică chimică a ţinut primul său Congres la Frankfurt pe Main în 1955. Pentru anii 1956—1958 această organizaţie va patrona o serie de congrese ale asociaţiilor membre, după cum urmează :

7 — 8 iunie 1956, Frankfurt pe Main, al 31-lea congres anual Dechema, pe tema : *Principii privind realizarea industrială a proceselor chimice.*

1 — 3 octombrie 1956, Hamburg : *reuniunea anuală a inginerilor pentru tehnica procedeelor*, organizată de VDI şi VDNA.

22 — 24 noiembrie 1956, Paris : *simposiom pe teme speciale în cadrul reuniunii tehnicii chimice* ; acest simposiom este organizat de Societatea de Chimie Industrială din Franţa.

Primăvara 1957 : simposiom pe teme speciale, organizat de Asociaţia Chimiştilor Olandezi.

Toamna 1957, Zürich : Congres comun pe o temă ce urmează a se stabili, organizat de Societatea elveţiană a Industriei Chimice, de Asociaţia elveţiană a Chimiştilor şi de Societatea elveţiană a Inginerilor şi Architecţilor.

31 mai — 8 iunie 1958, Bruxelles şi Frankfurt pe Main : al II-lea Congres al Federaţiei Europene pe tehnică chimică, organizat de către Dechema şi de Societatea de Chimie Industrială Franceză, cu prilejul Congresului-Expoziţie Dechema, privind aparatajul chimic 1958, la Frankfurt pe Main.

Asociaţia franceză de Fluidizare a organizat la 11 iunie a.c. o consfătuire în care s-au prezentat referate privind rezultatele obţinute în cercetările efectuate în legătură cu fluidizarea solidelor pulverulente în curent de gaz.

Din activitatea Societăţii Chimice din R.D. Germană

Între *16 şi 19 octombrie 1956*, va avea loc la *Leipzig* conferinţa anuală a *Societăţii chimice din R.D.G.*, cu următoarea temă : *progresele din domeniul teoriei şi practicii polimerilor înalţi.*

— In cursul lunii *noiembrie 1956*, va avea loc la *Leipzig* un *simposiom asupra elementelor rare*, iar în *decembrie 1956*, va avea loc la *Dresda* un *simposiom asupra tehnicii măsurătorilor şi aparatelor de reglare*, ambele simposiomuri fiind organizate de aceeaşi societate.

In perioada *7 — 9 iunie 1956* a avut loc la *Berlin* un *simposiom privind adezivi pentru metale şi acoperirea lor cu pelicule de protecţie.*

Printre referatele prezentate menţionăm :

— *Prelucrarea şi posibilitatea de întrebuinţare a răşinilor epoxidice.*

— *Imbătrînirea şi coroziunea răşinilor epoxidice.*

— *Poliuretani în tehnica de acoperire a metalelor.*

— *Experienţe privind introducerea adezivilor pentru metale, în R. Cehoslovacă.*

— *Adezivi în tehnica aviaţiei.*

* * *

In cadrul unui ciclu de referate privind introducerea economică a maselor plastice în toate domeniile industriei, s-au ţinut la *Berlin* următoarele referate :

9 mai 1956 — Dr. Thinius, Leipzig : *Stadiul actual al maselor plastice, bazele de materii prime şi posibilităţile lor de fabricare.*

23 mai 1956 — Dr. Melnes, Wolfen : *Prepararea, proprietăţile şi întrebuinţările fibrelor sintetice.*

6 iunie 1956 — Chim. Dipl. Jahn, Berlin : *Noi progrese în domeniul răşinilor epoxidice.*

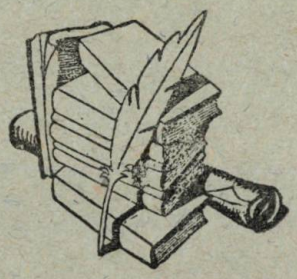
20 iunie 1956 — Dr. Reuther, Radebeul : *Siliconii, mase plastice cu proprietăţi deosebite.*

* * *

Al VI-lea Congres Internaţional al Societăţii pentru *studiul solurilor*, are loc la *Paris*, între *29 august* şi *8 septembrie 1956.*

* * *

La *Hamburg*, a avut loc între 6 şi *9 iunie 1956*, Adunarea generală a Societăţii germane de Cauciuc. Referatele prezentate s-au ocupat *de cauciuc, de adaosuri, de proprietăţile electrice ale vulcanizatelor, de fabricarea anvelopelor şi de tehnologia latexului.*



CĂTRE CITITORI

IN VEDEREA îmbunătățirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacție invită toți inginerii, chimiștii și tehnicienii care activează în industrie, să trimită redacției spre publicare, lucrările lor științifice și practice.

Profesorii, conferențiarii și asistenții învățământului superior sînt rugați să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor și în special lucrările legate de industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugați a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză, etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective și să conțină propuneri de îmbunătățire a proceselor tehnologice și a indicilor tehnico-economici și studii privind reducerea prețului de cost.

Articolele care conțin lucrări documentare de sinteză asupra unei probleme pe bază de literatură, trebue să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucrărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective.

1. Lucrări originale maximum 15 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experiența practică din industrie, maximum 12 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
3. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 14 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
4. Aparate sau instalații noi, propuneri de automatizare și mecanizare, maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
5. Lucrări de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoțite de desenele și legendele respective cît și de un scurt rezumat al lucrării, la adresa; Str. Ion Ghica nr. 3, etaj. I, telef. 3.07.30

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **St. Lupan**, redactor responsabil adjunct, ing. **Edith Berai**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, — laureat al Premiului de Stat, conf. **I. Drimuș** — laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **C. Liteanu**, acad. prof. dr. ing. **C. D. Nenițescu**, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu** — membru corespondent al Academiei R.P.R. și laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

Nomogramă pentru calcularea analizelor volumetrice a lichidelor și soluțiilor

Dr. **O. Frehden** și ing. **Sara Heller**

Formula de calcul

$$A = n.a$$

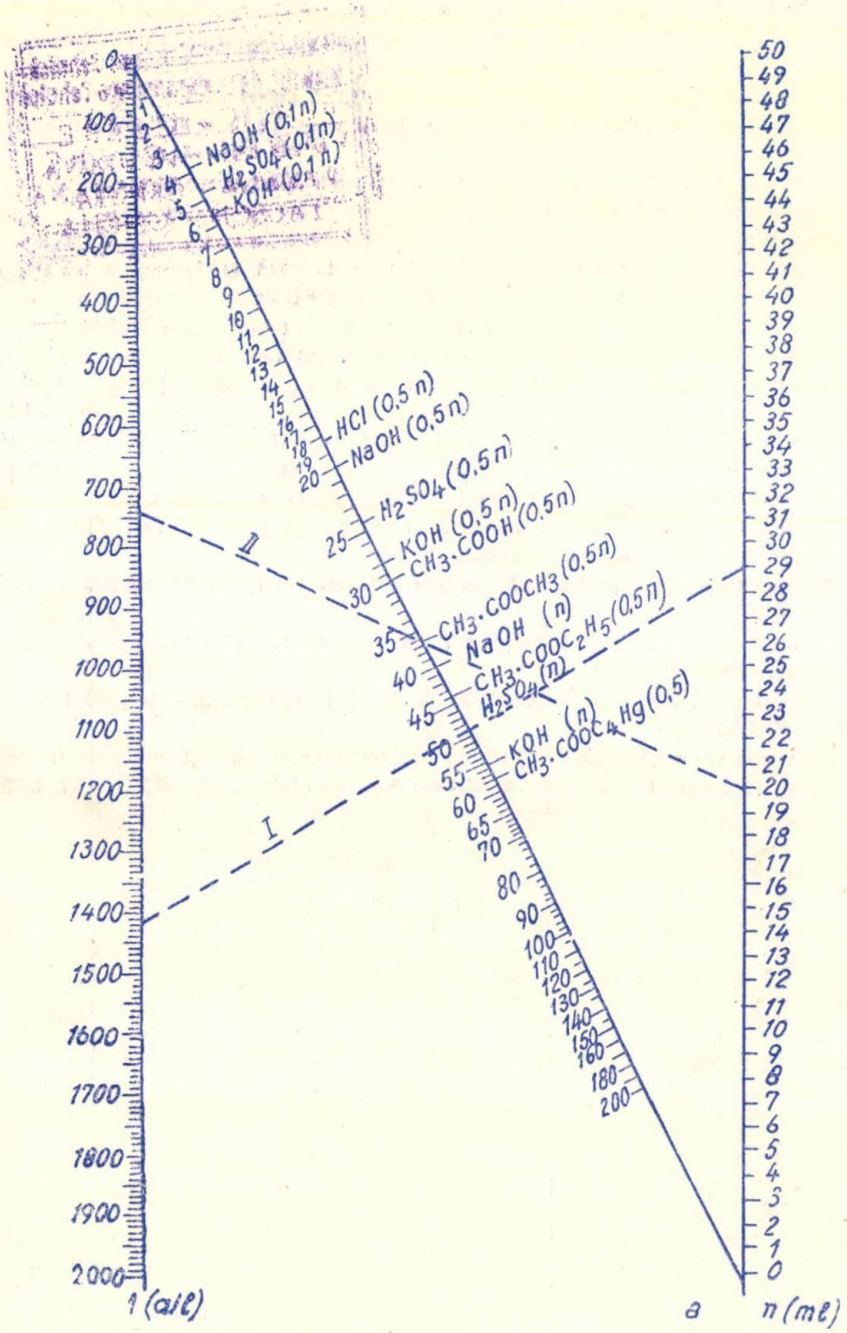
în care :

n este cantitatea de soluție folosită pentru titrare (ml) ;

a — greutatea echivalentă a substanței de analizat, ținînd seama de normalitatea soluției de titrare, indicată în paranteză, pe scala a în dreptul fiecărei substanțe ;

A — concentrația soluției (g/l).

Observație: Formula de mai sus este valabilă cînd pentru analiză se folosește 1 ml soluție sau lichid. În caz că se folosește altă cantitate, rezultatul citit pe nomogramă se împarte cu numărul de ml folosiți.



Exemplul I. Se ia pentru analiză 1 ml H_2SO_4. Se folosesc la titrare 29 ml NaOH n. Se unește punctul 29 de pe scala n cu punctul H_2SO_4 n de pe scala a și la intersecția prelungirii dreptei cu scala A, se citește 1 420 g/l.

Exemplul II. Se ia pentru analiză 1 ml acetat de metil. Se adaugă 30 ml NaOH 0,5n. După saponificare, excesul se retitrează cu 10 ml HCl 0,5 n. Deci s-au consumat 20 ml NaOH 0,5 n. Se unește punctul 20 de pe scala n cu punctul CH_3COOCH_3 0,5 n de pe scala a. Pe scala A se citește 740 g/l.

C. 1566 Intreprinoerea Poligrafică Nr. 3 — București — R.P.R.

LEI 5

E 1446 d

KAT

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI CHIMICE ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R. P. R.

Institut. de Documentare Tehnică
BUCUREŞTI
ОБМЕН - CSERE
VYMENA - WYMIANA
TAUSCH - СМЕНА

10

1956

SUMAR

Pag.

D. Cănilă: Contribuţia ASIT-ului la dezvoltarea industriei chimice în R.P.R. 565

I. V. Nicolescu: Secţia de Chimie ASIT şi dezvoltarea cercetării ştiinţifice în R.P.R. . 569

M. Zapan: Contribuţia Revistei de Chimie în activitatea ASIT 571

C. D. Neniţescu, C. Huch şi A. Huch: Mecanismul reacţiei de polimerizare a etenei la presiune joasă 573

I. Gavăt şi P. Glineschi: Unele observaţii asupra obţinerii acidului cetopimelic din acid furilacrilic şi mecanismul acestei reacţii . 575

L. Esayan: Uscător de clorură de polivinil în strat fluidizat 590

T. Şulimson: Cercetări în domeniul răşinilor epoxi 593

I. Sturza: Evaporarea cu arzător scufundat 597

W. Gorănescu: Hidrociclonul (II) 604

A. Herz: Progrese în fabricarea bicromatului de sodiu 610

DOCUMENTARE 614

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE 623

CRONICĂ

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Д. Канила: Вклад АСИТ-а в деле осуществления производственного плана химической промышленности 565

И. В. Николеску: Химическое отделение АСИТ и развитие научных исследований в РНР 569

М Запан: Вклад химического журнала в деятельность АСИТ-а 571

К. Д. Ненщеску, Ч. Гух и А. Гух: Механизм реакции полимеризации этена при низком давлении 573

И Гават и П. Глинески: К вопросу получения кетопимелиновой кислоты и механизм этой реакции 575

Л. Эсаян: Сушильный аппарат для поливинилхлорида в флюидизированном слое . . 590

Т. Шулимзон: Исследования в области смол группы эпокси 593

И. Стурза: Выпарители с погруженной горелкой 597

В. Горанеску: Гидроциклон (II) 604

А. Херц: Достижения в области производства бихромата натрия 610

ДОКУМЕНТАЦИЯ 614

ЗАРУБЕЖНАЯ ЭКОНОМИКА И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ 623

ХРОНИКА

SOMMAIRE

Page

D. Cănilă: La contribution de l'ASIT au développement de l'industrie chimique dans la R. P. R. 565

I. V. Nicolescu: La section de chimie de l'ASIT et le développement des recherches scientifiques dans la R.P.R. 569

M. Zapan: Contribution de la Revue de Chimie à l'activité ASIT 571

C. D. Neniţescu, C. Huch et *A. Huch:* Le mécanisme de réaction de la polymérisation de l'éthylène sous basse pression 573

I. Gavăt et *P. Glineschi:* Quelques observations sur l'obtention de l'acide furilacrilique et le mécanisme de cette réaction 575

L. Esayan: Sécheurs de chlorure de polyvinyle en couche fluidisée 590

T. Şulimson: Recherches dans le domaine des résines epoxides 593

I. Sturza: Evaporation à l'aide d'un brûleur immersé 597

W. Gorănescu: Le hydrocyclone (II) 604

A. Herz: Progrès réalisés dans la fabrication du bichromate de soude 610

DOCUMENTATION 614

NOTES ECONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES 623

CHRONIQUE

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

D. Cănilă: Beiträge des ASIT zur Entwicklung der chemischen Industrie in der R.V.R. . . 565

I. V. Nicolescu: Die chemische Abteilung ASIT, und die Verbreitung der wissenschaftlichen Untersuchungen in der R.V.R. 569

M. Zapan: Beiträge der Zeitschrift für Chemie zur ASIT-Tätigkeit 571

C. D. Neniţescu, C. Huch und *A. Huch:* Der Mechanismus der Polymerisationsreaktion des Aethylens bei Tiefdruck 573

I. Gavăt und *P. Glineschi* : Bemerkungen über die Gewinnung der Ketopimelinsäure aus Furylacrylsäure und den Mechanismus dieser Reaktion 575

L. Esayan: Polyvinylchloridtrockner in fluidisierter Schicht 590

T. Şulimson: Forschungen auf dem Gebiete der Epoxid-Harze 593

I. Sturza: Verdampfung mit Hilfe eines eingetauchten Brenners 597

W. Gorănescu: Der Hydrozyklon (II). 604

A. Herz: Fortschritte in der Herstellung von Natriumbichromat 610

DOKUMENTATION 614

WIRTSCHAFTLICHE UND INDUSTRIELLE NOTEN AUS ALLER WELT 623

CHRONIK

C. D. Nenițescu, Cireșica Huch și A. Huch: **Mecanismul reacției de polimerizare a etenei la presiune joasă.**

Se prezintă considerațiile teoretice care au condus pe autori la o nouă explicație a mecanismului de reacție a polimerizării catalitice a etilenei la presiune joasă după K. Ziegler Verificarea

К. Д. Неницеску, Чиреишика Гух и А. Гух: **Механизм реакций полимеризации этилена при низком давлении.**

Представлены теоретические соображения, при помощи которых авторы дали новое объяснение механизму реакции каталитической полимериза-

C. D. Nenițescu, Cireșica Huch und A. Huch: **Der Reaktionsmechanismus der Polymerisation des Aethylens bei Tiefdruck.**

Es werden die theoretischen Betrachtungen mitgeteilt, auf deren Grundlage die Verfasser eine neue Erklärung für den Reaktionsmechanismus der katalytischen Polymerisation des Aethylens

I. Gavăt și Paula Glineschi: **Unele observații asupra obținerii acidului cetopimelic din acid furilacrilic și mecanismul acestei reacții.**

Se descrie obținerea esterilor acidului γ-cetopimelic din acid furilacrilic. Catalizatorii folosiți acid clorhidric, acid clorsulfonic, acid sulfuric, clorură de sulfuril, paratoluensulfoclorură, dau randamente variabile, cel mai bun randament

И Гават и Паула Клинский: **К вопросу получения кетопимелиновой кислоты и механизма этой реакции.**

В статье описывается получение γ-кетопимелиновой кислоты, исходя из фурилакриловой кислоты Используемые катализаторы—хлористоводородная, хлорсульфоновая и серная кислоты сульфурилхлорид и *p*-толуол-

I. Gavăt und Paula Glineschi: **Bemerkungen über die Gewinnung der Ketopimelinsäure aus Furylacrylsäure und den Mechanismus dieser Reaktion.**

Es wird die Gewinnung der Estere der γ — Ketopimelinsäure aus Furylacrylsäure beschrieben. Die hierfür benützten Katalysatoren, nämlich Salzäure, Chlorsulfonsäure, Schwefelsäure, Sulfuryl-

L. Esayan: **Uscător de clorură de polivinil în strat fluidizat.**

Pentru uscarea clorurii de polivinil, rezultată de la procedeul de fabricare prin polimerizare în emulsie, s-a imaginat întrebuințarea tehnicii fluidizării. Clorura de polivinil cu toate că are o umiditate de cca 60 %, poate fi transformată într-o pulbere aptă pentru fluidizare. Incer-

Л. Эсайан: **Сушильный аппарат для поливинилхлорида в флюидизированном слое.**

Для сушки поливинилхлорида, получаемого путем полимеризации в виде эмульсии, освоена техника флюидизации. Несмотря на то, что влажность поливинилхлорида достигает 60 %, он все же может быть превращен в годный для флюидизации порошок.

L. Esayan: **Polyvinylchloridtrockner in fluidisierter Schicht.**

Um das, aus dem Fabrikationsprozess durch Polymerisation in Emulsion, hervorgegangene Polyvinylchlorid zu trocknen, wurde die Benützung der Fluidisierungstechnik in Augenschein genomen. Obschon das Polyvinylchlorid eine Feuchtigkeit von ungefähr 60 % aufweist, kann

Toni Șulimson: **Cercetări în domeniul rășinilor epoxi.**

In lucrarea de față se tratează despre noile rășini-adezivi, rășinile epoxi. Au fost sintetizate noi produse din difenol, din naftol-metan și din naftoli. Autorul a făcut pentru rășinile obținute o serie

Тони Шулимзон: **Исследования в области смол группы эпокси.**

В статье рассматриваются новые клеющие смолы типа эпокси Синтетизированы новые продукты из дифенола, нафтол-метана и нафтолов.

Автор выполнил для полученных смол ряд физико-химических опреде-

Tony Șulimson: **Forschungen auf dem Gebiete der Epoxid-Harze.**

Der Verfasser behandelt im vorliegenden Artikel neue kohäsive Harze u.z. die Epoxid-Harze. Es wurden neue Produkte aus Diphenyl, Naphtol-Methan und Naphtolen synthetisiert. Der Verfasser hat für die erhaltenen Harze eine Reihe

I. Sturza: **Evaporare cu arzător scufundat.**

In acest articol se descriu evaporatoarele cu arzătorul scufundat în lichid, care prezintă un deosebit interes practic datorită unui randament ridicat și absenței suprafețelor de schimb, expuse coroziunii și încrustării.

И. Стурза: **Выпарение с погруженной горелкой.**

В статье описываются выпарители с погруженной в жидкость горелкой, представляющие значительный практический интерес благодаря высокому к.п.д. и отсутствию поверхностей об-

I. Sturza: **Verdampfung mit Hilfe eines eingetauchten Brenners.**

In diesem Artikel werden Verdampfer mit in Flüssigkeit getauchtem Brenner beschrieben, welche besonders praktisches Interesse infolge ihrer hohen Ausbeute und Abwesenheit von Wechsel-

W. Gorănescu: **Hidrociclonul (II)**

Partea II-a cuprinde criteriile constructive ale hidrocicloanelor și utilizarea lor.

In capitolul „criterii constructive" se arată modul de construcție al hidrocicloanelor ca unități independente sau în baterii de multihidrocicloane. De aseme-

В. Горанеску: **Гидроциклон (II).**

Вторая часть статьи содержит конструктивные критерии гидроциклонов и описывает области их применения.

В разделе „Конструктивные критерии" описывается конструкция гидроциклонов как отдельные единицы или в виде гидроциклонных баттарей. Далее приводятся коррозионностойкие

W. Gorănescu: **Das Hydrozyklon (II).**

Der 2.Teil enthält die konstruktiven Merkmale der Hydrozyklone und deren Verwendung.

Im Kapitel „Konstructive Merkmale" wird die Aufbauart der Hydrozyklone als unabhängige Einheiten oder in Bat-

A. Herz: **Progrese în fabricarea bicromatului de sodiu**

Se recapitulează principalele metode ale producerii bicromatului de sodiu și posibilitățile de valorificare a deșeurilor de fabricație. Schema de fabricație s-a comparat cu alte metode de fabricare arătînd cîteva abateri de la tehnologia inițial

А. Герц: **Достижения в области производства бихромата натрия.**

Дается обзор основных методов производства бихромата натрия и возможностей использования производственных отходов. Проводится сравнение производственной схемы с другими методами выработки, причем указываются некоторые отклонения от

A. Herz: **Fortschritte in der Herstellung von Natriumbichromat**

Es werden die wichtigsten Herstellungsmethoden des Natriumbichromats, wie auch die Verwertungsmöglichkeiten der Fabrikationsabfälle beschrieben. Der Fabrikationshergang wird mit anderen Methoden verglichen, wobei einige Abweichungen von der ursprünglich festgesetzten Technologie dargestellt wurden,

nach K. Ziegler, entwickelt haben. Ferner wird über die experimentelle Überprüfung dieser Hypothese, durch Anwendung von Diaethylzink, Phenylnatrium und Isoamylnatrium, als Polymerisationskatalysatoren für diese Reaktion berichtet.

Revista de Chimie. VII. (1956) nr. 10 (oct.)

ции этилена при низком давлении по методу К. Циглера.

Экспериментальная проверка этого предположения осуществлялась, используя в качестве катализаторов реакции диэтилцинк, фенилнатрий и изоамилнатрий.

Revista de Chimie. VII. (1956) nr. 10 (oct.)

experimentală a acestei ipoteze s-a făcut prin folosirea dietilzincului, fenilsodiului şi izoamilsodiului, drept catalizatori ai reacţiei.

Revista de Chimie. VII. (1956) nr. 10 (oct.)

chlorid, *p*-Toluolsulfochlorid führen zu verschiedenen Ausbeuten und zwar wird die höchste bzw. 85—90 %-ige Ausbeute in Gegenwart von Salzsäure erhalten. Es wurden die besten Arbeitsbedingungen festgesetzt.

Ferner wird ein Reaktionsmechanismus für die Bildung von Lävulinsäure aus Fufurylalkohol und von Ketopimelinsäure aus Furylacrylsäure vorgeschlagen.

Revista de Chimie. VII. (1956) nr. 10 (oct.)

сульфохлорид—вали разные йыходы; наиболь ший выход в 85—90% получе используя хлористоводородную кле лоту. Установлены оптимальные усне вия работы.

Предлагается механизм реакции образования левулиновой кислоты из фурилового спирта и кетопимелин вой кислоты из фурилакриловой кислоты.

Revista de Chimie. VII. (1956). nr. 10 (oct.)

de 85—90 % obţinîndu-se cu acidul clorhidric. S-au stabilit condiţiile de lucru optime.

Se propune un mecanism de reacţie pentru formarea acidului levulic din alcool furfurilic şi a acidului cetopimelic din acid furilacrilic.

Revista de Chimie. VII. (1956) nr. 10 (oct.)

es in Pulver verwandelt werden. Die Versuche wurden in zwei Versuchsapparaten mit auf 100° C erwärmter Luft vorgenommen. Der Vorgang bietet eine Reihe von Vorteilen, von welchen die beträchtliche Kürzung der Trockendauer, verminderter Gestehungspreis, verringerte notwendige Raumfläche usw. zu erwähnen sind.

Revista de Chimie. VII. (1956) nr. 10 (oct.)

Опыты проводилиеь на двух полупромышленных установках, при температуре около 1000° С.

Данный способ обладает рядом преимуществ, а именно: значительное сокращение продолжительности сушки, низкая себестоимость, небольшое рабочее пространство и т. д.

Revista de Chimie. VII. (1956) nr. 10 (oct.)

cările au fost făcute în două instalaţii pilot cu aer, de 100°C. Procedeul prezintă o serie de avantaje, dintre care menţionăm: reducerea considerabilă a timpului de uscare, preţ de cost scăzut spaţiu necesar mic, etc.

Revista de Chimie. VII. (1956) nr. 10 (oct.)

von physisch-chemischen Bestimmungen durchgeführt. Dadurch konnte die Abhängigkeit der Eigenschaften von den betreffenden Produkten festgestellt werden.

Revista de Chimie. VII. (1956) nr. 10 (oct.)

делений, установив зависимость между соответствующими продуктами и их свойствами.

Revista de Chimie. VII. (1956) nr. 10 (oct.)

de determinări fizico-chimice, putîndu-se stabili dependenţa proprietăţilor de produşii respectivi.

Revista de Chimie. VII. (1956) nr. 10 (oct.)

oberflächen, die der Korrosion und Krustenbildung ausgesetzt sind, hervorrufen.

Es werden die Konstruktions-und Betätigungsprinzipien angegeben, wie auch die Berechnungselemente des Heizraumes.

Revista de Chimie. VII. (1956) nr. 10 (oct.)

мена, подвергающихся коррозии и инкрустации.

Приводятся конструктивные принципы, а также расчетные элементы топки

Revista de Chimie. VII. (1956) nr. 10 (oct.)

Se arată principiile de construcţie şi funcţionare, precum şi elemente de calcul al focarului.

Revista de Chimie. VII. (1956) nr. 10 (oct.)

terien von Multihydrozyklonen erläutert.

Im Kapitel „Verwendung der Hydrozyklone" werden Angaben über die industriellen Verfahren gegeben, worin das Hydrozyklon bisher Anwendung gefunden hat.

Revista de Chimie. VII. (1956) nr. 10 (oct.)

материалы, применение которых рекомендуется для конструкции гидроциклонов.

В разделе „Применение гидроциклонов" даются указания в связи с промышленными процессами, в которых применяются гидроциклоны в настоящее время.

Revista de Chimie. VII. (1956) nr. 10 (oct.)

nea se indică materialele rezistente la eroziune, din care pot fi construite.

In capitolul „utilizarea hidrocicloanelor" se dau indicaţii asupra proceselor industriale în care hidrociclonul şi-a găsit aplicaţii pînă în prezent.

Revista de Chimie. VII. (1956) nr. 10 (oct.)

die ungünstige Wirkungen auf unsere Fabrikationsausbeute haben.

Nach Erforschung der Fabrikationsentfaltung wurde ein kombinierter Verwertungshergang der inländischen Chromeisensteine durch Vereinigung der Natriumbichromatfabrikation mit derjenigen das Aluminiumhydrats vorgeschlagen.

Revista de Chimie. VII. (1956) nr. 10 (oct.)

начально установленной технологии, имеющие неблагоприятное влияние на условия эксплоатации завода.

На основе исследования развития производства предлагается схема комплексного использования местных хромитов путем совмещения производства бихромата натрия с получением гидратированного глинозема.

Revista de Chimie. VII. (1956) nr. 10 (oct.)

stabilită, care au efecte nefavorabile asupra exploatării uzinei naostre.

In urma studiului dezvoltării fabricaţiei se propune o schemă nouă de fabricaţie prin cuplarea fabricării bicromatului de sodiu cu fabricarea aluminei hidratate.

Revista de Chimie. VII. (1956) nr. 10 (oct.)

Országos Műszaki Könyvtár TULAJDONA

REVISTA DE CHIMIE

ANUL VII N-rul 10 OCTOMBRIE 1956

CONTRIBUȚIA ASIT-ULUI LA DEZVOLTAREA INDUSTRIEI CHIMICE IN R.P.R.

Ing. D. CĂNILĂ

Locțiitor al Ministrului Industriei Chimice
Președinte al Cercului ASIT al Ministerului Industriei Chimice

Marile sarcini, care stau în fața industriei chimice în cel de al doilea cincinal, ca urmare a Directivelor trasate de Congresul al II-lea al P.M.R., cer un efort susținut al tuturor oamenilor muncii din industria chimică și colaborarea cu oamenii de știință din școlile superioare tehnice și din institutele Academiei R.P.R. Această colaborare dintre oamenii de știință și tehnicienii din industria chimică s-a manifestat cu eficacitate în cadrul organizațiilor A.S.I.T., unde s-au dezbătut atît problemele locale ale industriilor chimice în filiale, subfiliale și cercuri A.S.I.T., cît și liniile mari de dezvoltare ale industriei chimice pe ramuri de specialitate în cadrul unor consfătuiri pe țară, a căror inițiativă a luat-o Secția de Chimie din Consiliul Central A.S.I.T.

* * *

Este un lucru bine cunoscut, că tehnica nu stă pe loc și că perfecționarea ei este principala pîrghie pentru sporirea necontenită a producției și a productivității muncii, pentru obținerea de produse noi pe baza valorificării cît mai eficiente a materiilor prime, respectiv pentru a da cît mai multe produse de calitate și la preț de cost cît mai scăzut. Avîntul luat în ultimul timp de industria chimică în dezvoltarea ei întărește și mai mult acest fapt.

Intr-adevăr, an de an, se mărește numărul produselor pe care industria chimică le pune la dispoziția celorlalte industrii, agriculturii sau sectorului de consum popular.

Noile produse cu calități remarcabile vin să ușureze munca și să îmbunătățească condițiile în toate sectoarele consumatoare. Afară de aceasta însă, în tehnologia industriei chimice se petrec multe transformări care schimbă în permanență modul de lucru: procesele tehnologice vechi sînt înlocuite cu altele noi, mai simple, mai productive și mai rentabile. Se caută ca mecanismele și automatele să înlocuiască în mare măsură operațiile manuale. Muncitorul chimist trebuie să lucreze mai mult cu mintea pentru a pătrunde cu cunoașterea în adîncul fenomenelor, urmărind numai indicațiile aparatelor de măsură și control, iar operațiile fizice să fie executate de mecanisme.

Dacă aceasta este situația în general, să vedem ce se petrece în tînăra noastră industrie chimică și cine este chemat să-și aducă contribuția pentru ridicarea ei la nivelul tehnicii mondiale.

* * *

Congresul al II-lea al P.M.R., scoțînd la iveală lipsurile care au contribuit la rămînerea în urmă a productivității muncii, arată că una din cauze, a fost slaba preocupare pentru introducerea tehnicii noi, a metodelor înaintate de muncă, a mecanizării operațiilor grele și cu volum mare de muncă. Înlăturarea acestor lipsuri, susținerea și promovarea tehnicii, folosirea celor mai potrivite metode de muncă, utilizarea a tot ce progresul ne-a pus la îndemînă, nu poate duce decît la ridicarea economiei noastre naționale, la întărirea statului nostru democrat popular, la îmbunătățirea condițiilor de trai și de muncă a tuturor oamenilor din țara noastră.

In această acțiune importantă de înaltă specializare, trebuie antrenate cadrele cele mai experimentate și cu bogate cunoștințe tehnice.

In urma analizei activității depuse în primul

cincinal, rezultă că sectorul chimic dispune de un mare număr de ingineri și tehnicieni bine pregătiți și entuziaști, de inovatori capabili să înfăptuiască lucruri și mai măreț. A.S.I.T.-ul, care înmănunchează toate aceste forțe într-o singură organizație, are toate premizele pentru a putea contribui la introducerea progresului tehnic, în toate ramurile industriei chimice. De aceea, această problemă a tehnicii noi trebuie să constituie pentru A.S.I.T. preocuparea cea mai de seamă. Pentru promovarea ei, trebuie antrenate toate cadrele tehnice și de valoare, pe baza unui plan bine întocmit, care să cuprindă toate laturile acestei probleme. In acest plan de lucru trebuie cuprinse atît uzinele sau instalațiile noi, ce se construiesc, sau se vor construi în industria chimică, cît și instalațiile și procesele tehnologice existente care trebuie modernizate, perfecționate și aduse cît mai aproape de nivelul tehnicii mondiale.

Se știe că industria chimică este una dintre industriile care posedă cele mai mari rezerve interne, în care prin modificări numeroase și simple ale procesului tehnologic se pot atinge sporiri însemnate de capacitate pe aceleași instalații. Alteori, prin introducerea sau înlocuirea unor simple utilaje sau agregate din complexul instalațiilor tehnologice, se obțin, de asemenea, capacități de producție mărite. Acest lucru este valabil atît în condițiile unor uzine noi, cît și în ceea ce privește uzinele existente. Asemenea lucrări au fost executate și pînă acum în sectorul chimic, însă destul de timid față de posibilitățile reale. Astfel, s-au obținut majorări remarcabile de producție la fabricile de acid sulfuric, în industria azotului, în industria electrozilor și a abrazivelor, dar aceasta este numai o slabă imagine de ceea ce s-ar putea obține, dacă ar exista o preocupare continuă și o concentrare de eforturi în această direcție și pe linie A.S.I.T.

Dacă am analiza numai rezervele ce există în instalațiile de chimizare a gazului metan, la fabricarea formaldehidei și a negrului de fum, unde producția poate fi ușor dublată, prin mici modificări de instalație și a procesului tehnologic, sau rezervele mari existente în industria electrozilor și a pietrelor de polizor, am vedea ce uriașe creșteri de productivități se pot obține în industria chimică. Se cere pentru aceasta însă, o cunoaștere adîncă a problemelor, a realizărilor tehnicii mondiale la zi și în această direcție există o mare lacună la majoritatea tehnicienilor și inginerilor noștri. Munca de inovare, de transformare pozitivă a metodelor învechite de muncă, cu metode noi mai rentabile, cere din partea celor chemați să o exercite, pe lîngă cunoștințe științifice și tehnice bogate, și o documentare serioasă.

* * *

Un aport deosebit de eficace pentru rezolvarea problemelor de producție care se pun în perspectivă a fost adus de consfătuirile organizate de către A.S.I.T. Aceste consfătuiri au reușit nu numai să clarifice drumurile de urmat, dar să și elimine paralelismele și să îndrume just dezvoltarea viitoare a unor ramuri industriale. Astfel, consfătuirea care a avut loc privind bazele de materii grase a dus la concluzia necesității fabricării de acizi grași sintetici, cruțîndu-se grăsimile și uleiurile naturale pentru scopuri alimentare.

O altă consfătuire a cărui rezultat s-a făcut resimțit în orientarea dezvoltării ramurei industriale respective a fost consfătuirea privind clorurarea în industria chimică organică, care a indicat căile juste de valorificare a gazelor de cracare, a gazului metan și a hidrocarburilor aromatice pentru a asigura necesarul intern și a creea disponibilități la export pentru produși intermediari, pentru solvenți și plastifianți și mai ales pentru insecto-fungicide și stimulatori de creștere cu care industria chimică să vină în ajutorul măririi producției agricole.

Discuții vii au fost generate de către consfătuirea privind fabricația oxidului de magneziu unde nu s-a reușit totuși să se aleagă unul din cele nouă procedee puse în discuție, date fiind susținerile acerbe ale colectivelor respective de cercetători pentru cele trei baze materiale luate în considerare: dolomite, serpentine și apă de mare.

O nouă consfătuire privind exclusiv valorificarea serpentinelor pe cale chimică cu producție de pămînt decolorant, sulfat de magneziu și un concentrat cu nichel a ajuns la unele concluzii mai certe fără însă să poată fi considerate definitive, pentru proiectarea instalației indusriale.

Uneori aceste consfătuiri au căutat să armonizeze punctele de vedere ale tehnicienilor din departamente diferite. Astfel, consfătuirea pietrelor de polizor a reușit să lămurească neînțelegerile tehnice intervenite între producători și beneficiari, lămurind unele aspecte ale folosirii nejuste ale pietrelor de polizor de fabricație indigenă.

O altă consfătuire interesînd fabricile de acid sulfuric din industria chimică și industria neferoasă cît și industria celulozei a fost organizată la Valea Călugărească, unde s-au examinat critic comparativ indicii tehnico-economici de la fabri-

cile respective și s-au împărtășit rezultatele superioare obținute de fabricile care au aplicat metoda sovietică a cuptorarului Krivoșeichin.

Consfătuirile organizate la orașul Stalin și la Valea Călugărească privind problemele legate de industria îngrășămintelor fosfatice, potasice și azotoase au arătat deficiențele acestor tehnologii la noi în țară și posibilitățile lor de remediere. Totodată s-a ridicat problema unei colaborări mai strînse între Ministerul Industriei Chimice ca producător și Ministerul Agriculturii ca beneficiar, necesitatea unei mai rapide omologări a îngrășămintelor noi și rezultatul cel mai important, s-a precizat sortimentul necesar pentru acoperirea nevoilor mai urgente ale agriculturii în vederea unei producții ridicate la hectare.

Alte consfătuiri, ca aceea a chimizării lemnului, a obținerii lanolinei și cea a problemei tananților în R.P.R. au dat, de asemenea, indicațiuni prețioase pentru dezvoltarea viitoare a industriei chimice în țara noastră. Uneori aceste consfătuiri au avut de rezolvat probleme mai restrînse și de mai strictă specialitate ca cea a alegerii pilelor și celulelor de electroliză care urmează să fie introduse în viitoarele instalațiuni din țara noastră. Alte consfătuiri în curs de pregătire cum este valorificarea bioxidului de sulf din gazele sărace este menită să contribuie la lărgirea bazei de materii prime pentru o industrie anorganică de bază prin valorificarea unui deșeu și totodată să înlăture condițiuni de muncă nenormale la fabricile de metale neferoase, unde aceste gaze lăsate liber în atmosferă pot aduce pagube vegetației din jur și ar putea creea condiții de muncă neprielnice.

O altă formă indirectă de ajutor pe care organizațiile A.S.I.T. din filiale și cercuri au adus-o producției, este cea a consfătuirilor regionale. Astfel, putem cita ca exemplu pozitiv activitatea filialei A.S.I.T. Cluj, care cu ajutorul unui colectiv complex de chimiști, geologi, mineralogi și ingineri minieri au identificat un bogat zăcămînt de gips, l-au analizat, au estimat rezervele și aceste rezultate ale unei munci bine organizate și îndrumate au fost comunicate într-o consfătuire locală, dînd posibilitatea Ministerului Industriei Chimice să ia în considerare și acest zăcămînt în vederea valorificării prin chimizare.

Filialele A.S.I.T. din Cluj și Timișoara au contribuit prin analize făcute în laboratoarele școlilor superioare și a uzinelor din regiunea respectivă să identifice noi baze materiale de dezvoltare a industriei chimice, să seziseze industria regională locală asupra unor noi surse de valorificare și să contribuie nemijlocit la îmbunătățirea proceselor de fabricație.

* * *

Ca un ajutor indirect pentru producție, s-a resimțit necesitatea ca să se împrospăteze sau să se completeze cunoștințele teoretice și practice ale tehnicienilor și inginerilor din producție cu noile cuceriri ale științei și tehnicii la nivelul cel mai înalt și să se popularizeze rezultatele obținute în industria chimică din străinătate și din țară. In același timp, s-a luat inițiativa împărtășirii rezultatelor obținute în industria noastră chimică oamenilor de știință din universități și școlile superioare tehnice prin conferințe ținute la filialele A.S.I.T. din centrele respective.

Acest schimb de informații a fost însă sporadic și fără o tematică dinainte precizată; se impune organizarea unor cursuri post-universitare în centrele mai importante ale industriei chimice care să împărtășească rezultatele tehnicii noi în aplicările ei din țară și străinătate sub forma unor cicluri de prelegeri la care să ia parte atît vîrfurile tehnice din industria chimică, cît și oamenii de știință specializați în anumite ramuri.

Prin acest dublu schimb de informații teoretice din partea oamenilor de știință, și practice din partea tehnicienilor din industrie se poate ajunge la o cunoaștere reciprocă mai intimă și la sezisarea problemelor de studiu ridicate în desfășurarea proceselor tehnologice.

Trebuie să subliniem aportul pozitiv adus de colectivele de oameni de știință de la Școala Politehnică și Universitatea din Iași și de la Universitatea din Cluj care au contribuit la rezolvarea unor probleme dificile de tehnologie și au propus ameliorări și introducerea unor noi procese tehnologice în uzinele noastre chimice.

Tot în cadrul organizațiilor A.S.I.T. s-au realizat schimburi de experiență între uzine cu profil identic. Astfel de vizite reciproce făcute între fabricile de clorosodice au dus la îmbunătățirea indicilor tehnico-economici de consum și la intensificarea producției.

In fabricile de acid sulfuric acest schimb a dus la însușirea experienței înaintate cîștigate în unele dintre meserii, la ridicarea generală a indicilor de utilizare și la scăderea prețului de cost prin scăderea consumurilor specifice.

Ridicarea nivelului tehnic a inginerilor și tehnicienilor în industria chimică a constituit și în trecut un obiectiv al activității A.S.I.T., dar

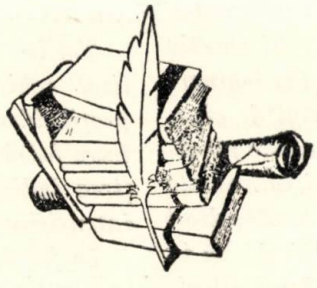
trebuie să remarcăm aici că eforturile făcute nefiind suficient de organizate și de coordonate nu și-au atins întotdeauna scopul. Materialul documentar trimis de către Consiliul Central A.S.I.T. a rămas uneori neutilizat și difuzarea s-a făcut defectuos.

* * *

Rolul de călăuză în introducerea tehnicii noi și popularizarea realizărilor pe care ar trebui să le îndeplinească în general revistele tehnice A.S.I.T. și în special Revista de Chimie a fost îndeplinit numai în parte, atît din cauza defecțiunilor cu care se face difuzarea revistei, cît și din cauză că Revista de Chimie, care a făcut evidente progrese în ultimii ani, oglindește totuși prea puțin problemele practice, îndepărtînd astfel interesul tehnicianului mediu, pentru care ar trebui să fie un permanent îndrumător.

Contribuția A.S.I.T.-ului în propășirea industriei chimice din țara noastră, a fost apreciată de la început de conducerea ministerului și la toate manifestările A.S.I.T., care s-au referit la industria chimică, au participat în număr considerabil organele de conducere ale ministerului, care au subliniat în repetate rînduri aportul adus de A. S. I. T la rezolvarea sarcinilor de producție ale acestuia.

Această muncă de colaborare poate și trebuie să fie și mai mult intensificată, pentru ca în patria noastră, care posedă nenumărate resurse naturale — ce pot fi valorificate prin chimizare — să se dezvolte o puternică industrie chimică, care să devină o ramură conducătoare a economiei naționale, în vederea întăririi continue a statului nostru democrat popular.



SECŢIA DE CHIMIE A.S.I.T. ŞI DEZVOLTAREA CERCETĂRII ŞTIINŢIFICE IN R.P.R.

Prof. dr. I. V. NICOLESCU

In ultima perioadă de zece ani, activitatea de cercetare ştiinţifică din ţară noastră a cunoscut un avînt din ce în ce mai mare.

In trecut, cercetarea ştiinţifică din sectorul chimic, era de cele mai multe ori ruptă de realităţile economiei naţionale şi se desfăşura mai ales în instituţiile universitare. Astăzi în R.P.R. problemele de chimie teoretică şi aplicată sînt cercetate atît în institutele departamentale, cît şi în uzinele chimice mai importante.

Cercetarea ştiinţifică în general este o sarcină şi o preocupare de stat, fiindcă la temelia construcţiei vieţii noastre stă o concepţie şi o teorie ştiinţifică : marxism-leninismul. Zeci şi sute din temele cele mai importante ale chimiei moderne au fost cercetate, rezolvate, trecute în staţii pilot şi semi-industriale, ridicînd producţia industriei noastre chimice mult peste nivelul din 1945 şi totodată laboratoarele de chimie au cercetat posibilitatea industrializării în cincinalul II şi III a materiilor prime de bază din ţara noastră.

In realizarea acestui avînt măreţ şi patriotic, al cercetătătorilor, tehnicienilor şi inginerilor din sectorul chimic, a adus o contribuţie importantă şi Secţia de Chimie A.S.I.T. împreună cu întreaga sa linie organizatorică, filiale şi cercuri.

Obiectivele pe care şi le-a propus Secţia de Chimie de pe lîngă Consiliul Central A.S.I.T. au fost axate pe liniile conducătoare ale planurilor cincinale de Stat şi în principal ale Ministerului Industriei Chimice şi în ultimul an pe Directivele Congresului al II-lea P.M.R. Datorită acestui fapt, activitatea Secţiei de Chimie a avut un rol pozitiv de directivare şi de iniţiere a cercetării ştiinţifice pe un plan cît mai general. Metodele pe care le-a folosit Secţia de Chimie pentru realizarea obiectivelor şi sarcinilor propuse au fost mai ales următoarele :

1. Stimularea şi antrenarea cercetătorilor, a inginerilor şi tehnicienilor din institutele de cercetări şi din uzine pentru activitatea ştiinţifică.

2. Iniţierea unor cercetări tehnico-ştiinţifice fundamentale şi de perfecţionare, prin sezisarea lor în cadrul consfătuirilor organizate de secţie.

3. Sprijinirea cercetărilor propuse de cercurile A.S.I.T. din întreprinderile chimice.

4. Prezentarea realizărilor mai importante din ţară şi străinătate în Revista de Chimie.

In cele ce urmează vom arăta unele din realizările cele mai importante şi care constituie preocupările din ultimii ani ale Secţiei de Chimie A.S.I.T., după obiectivele arătate mai sus.

Pînă la anul 1947, numărul chimiştilor preocupaţi de cercetarea ştiinţifică în domeniul chimiei era foarte restrîns. Cercetarea ştiinţifică din trecut poate fi considerată fie ca o pasiune individuală a unor cercetători, fie ca un mijloc pentru urcarea erarhiei în învăţămîntul universitar. Cu totul întîmplător exista o astfel de preocupare în întreprinderile industriale.

Organizarea şi mărirea producţiei pe baze ştiinţifice, introducerea tehnicii noi, perfecţionarea proceselor tehnologice, valorificarea complexă a materiilor prime, obţinerea unor produse extrem de utile (coloranţi, medicamente, mase plastice), care nu se fabrică în ţara noastră au constituit tot atîtea probleme de cercetare tehnico-ştiinţifică, fie prin adaptarea unor metode cunoscute în ţările cu o industrie chimică avansată, fie prin rezolvarea altora pe baze originale.

Pentru buna organizare a acestei munci trebuia creeat climatul necesar, trebuia dezvoltat simţul colectiv de cercetare ştiinţifică, trebuia ridicat nivelul unui număr cît mai mare de cadre, la treapta corespunzătoare muncii de creaţie.

Secţia de Chimie A.S.I.T. într-o strînsă şi directă colaborare cu conducerea Ministerului Industrie Chimice, a lucrat activ pentru asigurarea acestui obiectiv prin :

— organizarea unui număr mare de conferinţe ştiinţifice la locul de producţie ;

— trimiterea la întreprinderi a unui număr de peste 1 000 articole ştiinţifice din revistele de chimie din U.R.S.S. şi din alte ţări ;

— aducerea la cunoştinţa întreprinderilor a celor mai recente realizări ale ştiinţei şi tehnicii chimice sovietice şi din ţările de democraţie populară ;

— colaborarea la organizarea cabinetelor tehnice ;

— sprijinirea inovaţiilor din întreprinderi şi institute de cercetări ;

— publicarea celor mai bune lucrări ştiinţifice în Revista de Chimie ;

— organizarea discuţiilor asupra temelor actuale de chimie ;

— realizarea unei colaborări tovărăşeşti între cadrele cu o experienţă mai bogată şi cadrele tinere.

Dacă în prima perioadă s-a urmărit ca un număr cît mai mare de chimişti să capete deprinderea cercetării ştiinţifice, în ultimii ani însă s-a acordat o atenţie deosebită calităţii cercetărilor. Astfel s-a ajuns ca Secţia de Chimie A.S.I.T. să organizeze discuţii asupra celor nouă lucrări care privese rezolvarea aceleeaşi probleme, cum a fost cazul „obţinerii oxidului de magneziu din serpentine şi dolomită" sau cazul celor trei metode cercetate pentru „obţinerea lanolinei din apele de la spălarea lînei". Mai menţionăm şi discuţiile purtate în legătură cu „obţinerea schimbătorilor de ioni utilizaţi în industria zahărului".

Increderea pe care au căpătat-o membrii A.S.I.T. în Secţia de Chimie, legătura dintre cercetători şi A.S.I.T., cît şi prestigiul ştiinţific al secţiei, rezultă şi din faptul că o serie de studii rezolvate în institutele de cercetări sînt dezbătute în cadrul secţiei, cu participarea celor mai buni specialişti. Ca exemplu se poate cita lucrarea „Dezagregarea fosfaţilor bruţi cu acid azotic pentru obţinerea unui îngrăşămînt complex pe bază de fosfaţi, azot şi microîngrăşămînt". La prezentarea şi discutarea acestui studiu au participat specialişti din cadrul Ministerului Industriei Chimice, Icechim, Iprochim, Acad. R.P.R.-Icar, Ministerul Agriculturii etc. Secţia de Chimie A.S.I.T. a avut un rol destul de important în antrenarea şi stimularea chimiştilor în munca de cercetare tehnico-ştiinţifică, în dezvoltarea simţului şi a dragostei de cercetare, atît în laborator cît şi în uzină.

Planurile de muncă ale cercurilor A.S.I.T. din industria chimică au cuprins în fiecare an probleme de cercetare de interes local sau de un interes mai general. Alături de probleme de laborator ca : metode analitice, încercări de valorificare a unor deşeuri industriale, produse noi, s-au atacat şi probleme legate de introducerea tehnicii noi.

In cadrul cercurilor fruntaşe, Uzinele Icechim, Combinatul chimic nr. 1, Uzinele Turda, Uzinele P. Poni, Combinatul Baia Mare, Combinatul Chimic I. V. Stalin şi Combinatul chimic nr. 2, s-au studiat şi rezolvat o serie de probleme, dintre care :

— Imbunătăţirea procesului de fabricaţie a sulfatiazolului şi a sulfanilamidei ;

— Problema tananţilor sintetici ;

— Metodă de replastificare a şarjelor de aminoplast care nu curg la presare.

Rezultatele experimentale bune obţinute au făcut ca aceste studii să fie valorificate în procesele de producţie. Alte procese tehnologice studiate cu sprijinul cercurilor A.S.I.T. care au

contribuit în mod efectiv la îmbunătăţirea producţiei sînt: procesele tehnologice pentru obţinerea: pentaclorfenolului, hexaclorbenzenului, herbicidul 2—4 D şi tiodina.

In industria chimiei anorganice cercurile A.S.I.T. au studiat: recuperarea substanţelor active din catalizatorii uzaţi, îmbunătăţirea procesului de fabricaţie a superfosfatului; valorificarea bioxidului de sulf din gazele sărace a unor metale din deşeuri industriale; recuperarea oxidului de zinc din nămoluri reziduale.

Pe linia introducerii tehnicii noi şi a proceselor avansate s-au experimentat şi pus la punct: reactoare automatice pentru reacţii exoterme; uscarea polimerilor vinilici în pat fluidizat şi prin automatizare; aplicarea analizei interferometrice continue la amestecurile de gaze.

Extinderea cercetărilor care conduc la introducerea tehnicii noi în industria noastră chimică şi la valorificarea complexă a materiilor prime, trebuie să fie preocuparea centrală a cercurilor A.S.I.T. în activitatea lor viitoare. Numai în modul acesta se va putea realiza o creştere simţitoare a indicilor economici.

Problemele de organizare economică a producţiei şi a protecţiei muncii au fost cercetate în cadrul Secţiei de Chimie. Aceste studii au fost publicate în Revista de Chimie şi utilizate în mare măsură în sectorul industriei chimice.

Un rol deosebit de important pentru orientarea cercetărilor ştiinţifice, cît şi pentru întocmirea planurilor de cercetare ştiinţifică l-au avut consfătuirile organizate de Secţia de Chimie A.S.I.T. In dezbaterile şi rezoluţiile consfătuirilor, industria chimică cît şi industriile care folosesc produse chimice au ridicat probleme care nu puteau fi rezolvate decît prin laborioase studii de laborator. Pentru aceasta, multe din problemele sezisate au fost trecute în planurile de muncă ale institutelor de cercetări chimice şi se înscriu astăzi printre cele mai valoroase realizări ale sectorului.

Incă de la prima consfătuire care a analizat problema materiilor prime în R.P.R. s-a văzut importanţa dezvoltării liniilor de fabricaţie a acizilor graşi şi a derivatelor prin oxidarea parafinei şi a reziduurilor parafinoase din industria petroliferă. Această recomandare a fost un indemn pentru colectivul de cercetători care a rezolvat apoi problema pînă la faza semiindustrială. La consfătuirea „Clorurarea în industria chimică" s-a dezbătut în mod deosebit tehnologia clorurării gazului metan. Cercetătorii de la Uzinele chimice Turda şi-au îndreptat cercetările după această consfătuire pe linia unui proces tehnologic nou şi au rezolvat apoi problema în faza pilot, cu randamente optime în condiţia de circuit continuu cu foarte frumoase rezultate.

La aceeaşi consfătuire s-a ridicat şi problema coroziunii în industria chimică. Datorită acestei sezisări Academia R.P.R. în colaborare cu Iprochim au trecut la cercetarea proceselor tehnologice pentru obţinerea unor materiale rezistente la coroziune, pe bază de grafit. Materialele obţinute au trecut în producţie industrială şi au fost menţionate în revistele de specialitate sovietice şi franceze.

Extrem de fructuoasă pentru directivarea unor linii de cercetare pe o bază reală a fost consfătuirea referitoare la „Contribuţia industriei chimice la lărgirea bazei de fabricaţie a bunurilor de larg consum". Cu această ocazie s-au dezbătut diversele aspecte din industria coloranţilor, a fibrelor sintetice, a cauciucului sintetic, a detergenţilor, a îngrăşămintelor chimice, a insecto-fungicidelor ete. Caracterul urgent pentru fabricarea în ţară a unor produse procurate din import, cît şi calitatea nesatisfăcătoare a unor produse utile în industria textilă, a făcut ca planurile de cercetare ştiinţifică ale Icechim-ului, Ictan-ului şi Academiei R.P.R. să se ocupe de aceste probleme.

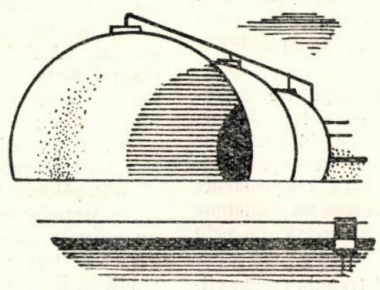
Astăzi industria noastră chimică se poate mîndri cu fabricarea coloranţilor de calitate, cu mărirea sortimentelor de intermediare, cu fabricarea unor detergenţi şi a unui număr variat de insecto-fungicide. S-a creeat apoi baza tehnico-ştiinţifică pentru transpunerea în fază pilot şi semi-industrială a terilenei, fibră sintetică de prima calitate, a alcoolilor graşi sulfonaţi, a alfa-metil-stirenului, monomer pentru fabricarea cauciucului sintetic, a fenolului şi a acetonei din izopropilbenzen, a produselor pe bază de polimeri vinilici, a unor noi tipuri de detergenţi aril-alchil-sulfonici.

Mai menţionăm în aceeaşi ordine de idei importanţa pe care a avut-o consfătuirea A.S.I.T. pentru dezvoltarea cercetărilor ştiinţifice în domeniul fabricării îngrăşămintelor minerale. Din discuţiile care s-au purtat între cercetători, tehnicieni din uzine şi agrobiologi, a rezultat necesitatea efectuării unor studii de colaborare între institutele de cercetări chimice şi agricole. S-au realizat în decurs de doi ani, noi tipuri de îngrăşăminte termofosfatice şi mixte, s-au condiţionat calitatea şi utilizarea unor insecto-fungicide, s-a rezolvat problema unor îngrăşăminte azotate.

Comisiile de specialitate din cadrul Secţiei de Chimie A.S.I.T. au dat un ajutor tehnico-ştiinţific cercetătorilor şi tehnicienilor din uzine, lărgind astfel baza de cunoaştere a tehnicii noi, chezăşia progresului în industria chimică. Acest sprijin trebuie să fie însă mai substanţial şi mai general. Sînt filiale şi cercuri A.S.I.T. unde s-a făcut prea puţin pentru introducerea tehnicii noi. Este o datorie a fiecărui membru A.S.I.T. să lupte la locul de producţie pentru progresul tehnic în industria chimică, pentru perfecţionarea proceselor tehnologice şi pentru calificarea cadrelor.

Cercetarea ştiinţifică trebuie să dirijeze marile realizări ale industriei chimice, contribuind la transformarea materiei prime în cît mai multe produse necesare bunului trai. Este bine deci să considerăm că etapa de început, de pregătire, s-a terminat şi că am intrat în etapa de maturitate, cînd trebuie să dăm cît mai mult şi cît mai bun.

Din experienţa trecutului, din Directivele Congresului al II-lea P.M.R., din concluziile dezbaterilor care se vor purta în cadrul Congresului A.S.I.T. să învăţăm să sprijinim în modul cel mai activ-revoluţionar, activitatea de cercetare ştiinţifică din sectorul chimic, să dăm un impuls şi mai mare avîntului patriotic în munca de construcţie socialistă.



CONTRIBUŢIA REVISTEI DE CHIMIE IN ACTIVITATEA A.S.I.T.

Prof. dr. ing. M. ZAPAN

Revista de Chimie, care se găseşte în prezent în al 7-lea an de apariţie, — alături de celelalte reviste tehnice ale Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Populară Romînă, — s-a născut din necesitatea de a pune la îndemîna cititorilor specialişti, cuprinşi în cercuri din ce în ce mai largi, materialul informativ şi documentar de care au nevoie, de a lega cît mai strîns ştiinţa de practică în fabrici şi în uzine şi, în general, de a contribui la rezolvarea celor mai importante probleme ale producţiei, constituind în felul acesta un factor viu de progres al tehnicii şi al ştiinţei în Republica Populară Romînă.

Pentru atingerea acestor obiective, conducerea Revistei de Chimie a reunit un mare număr de profesori, ingineri şi tehnicieni din ţara noastră, în jurul unor probleme de interes general, de producţie, de specialitate, şi s-a preocupat în permanenţă de progresele acestei ramuri a ştiinţei, însuşindu-şi ultimele rezultate ale tehnicii mondiale şi încurajînd şi popularizînd inovaţiile şi contribuţiile de valoare ale tehnicienilor şi ale oamenilor noştri de ştiinţă. Experienţa Uniunii Sovietice în ramura chimică s-a reflectat în Revista de Chimie, fie prin prezentarea directă a realizărilor sovietice în acest domeniu, fie prin analiza şi îndrumările necesare pentru introducerea şi aplicarea în ţara noastră a acestei bogate experienţe.

Materialul tehnic şi ştiinţific publicat în ultimii ani în revista noastră, a contribuit la o cunoaştere cît mai temeinică şi adeseori la rezolvarea practică a multor probleme tehnice şi ştiinţifice care preocupau cadrele conducătoare ale întreprinderilor, cum şi la ridicarea nivelului profesional al celor ce muncesc în această ramură de activitate. In acest sens, în paginile Revistei de Chimie au fost cuprinse şi dezbătute larg multe din problemele centrale ale diverselor ramuri de producţie în legătură cu realizarea planului cincinal în curs.

Din acest punct de vedere, Revista de Chimie nu a stat mai prejos decît toate celelalte reviste ale Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor, iar contribuţia ei a fost nu numai la nivelul celor mai bune dintre aceste publicaţii, dar s-a şi integrat într-un mod rodnic şi armonios în întreaga activitate complexă a Asociaţiei. In jurul revistei s-au grupat an de an tot mai mulţi colaboratori din toate ramurile chimice, de la inovatori şi lucrători din producţie, pînă la laureaţi ai Premiului de Stat. An de an, printr-un efort colectiv, munca redacţională a revistei s-a îmbunătăţit mult, printr-o atenţie tot mai accentuată faţă de diversele materiale de publicat şi prin coordonarea mai riguroasă a proceselor de elaborare, de redactare şi de verificare a materialelor publicate. Intr-adevăr, activitatea revistei s-a desfăşurat în mod organizat pe bază de planuri tematice, la a căror întocmire a colaborat şi Ministerul Industriei Chimice. In sfîrşit, trebuie menţionat faptul că în comitetul de redacţie au fost cooptate cadre de valoare din învăţămînt şi din industrie. Astfel, an de an, Revista de Chimie a devenit una dintre cele mai apreciate reviste tehnice din ţara noastră. Mai mult, în ultimii ani, conţinutul ei a început să fie recenzat în publicaţiile de specialitate din străinătate.

Primele 11 numere ale cunoscutei reviste sovietice de referate „Referativnîi Jurnal Himia" recenzează de la începutul acestui an, 37 articole publicate în Revista de Chimie. Unele dintre articolele publicate în revista noastră au făcut obiectul unor discuţii mai ample în alte reviste de specialitate din străinătate, ca: „Industrie du Petrole" din Franţa etc.

Ecoul articolelor publicate în Revista de Chimie a depăşit astfel graniţele ţării şi conţinutul acestor articole este comentat în congresele asociaţiilor de chimie din alte ţări şi citate în revistele de specialitate şi în discuţiile congreselor internaţionale;

In preajma Congresului Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Populară Romînă, care va avea loc în luna noiembrie a acestui an, — menit să încheie o etapă în activitatea A.S.I.T. şi anume etapa închegării Asociaţiei — Revista de Chimie analizînd contribuţia primilor săi ani de apariţie, îşi reuneşte eforturile pentru a păşi cu încredere spre noi succese în viitor.

In articolul „Etapă însemnată în viaţa A.S.I.T." (Vezi Romînia Liberă, XIV, 3707, 8 septembrie 1956) tov. ing. O. Russu, Prim Secretar al Consiliului Central A.S.I.T. a propus just de pe acum una dintre direcţiile principale de dezvoltare a activităţii revistelor Asociaţiei, şi, în special a Revistei de Chimie: „Introducerea sistematică a tehnicii noi este legată şi de o bună documentare tehnică şi de o cercetare ştiinţifică eficientă. În rîndul cadrelor tehnice se conturează tot mai clar opinia că cercetările tehnico-ştiinţifice privind aplicarea unor procedee folosite în străinătate pot fi lăsate pe seama uzinelor, care trebuie să fie încadrate şi dotate corespunzător.

Pornind de la această premiză este necesară intensificarea documentării tehnico-ştiinţifice, în special pentru cadrele din întreprinderi. Pentru ramurile a căror dezvoltare este prevăzută în planurile de perspectivă, cum este industria chimică de pildă, trebuie organizată astfel cercetarea tehnico-ştiinţifică încît să se asigure progresul continuu al ramurei la nivelul tehnicii mondiale.

De introducerea tehnicii noi şi organizarea ştiinţifică a producţiei este legată şi problema pregătirii cadrelor tehnico-inginereşti. Pentru a asigura progresul continuu al producţiei, pe lîngă o mai bună documentare a inginerilor şi tehnicienilor este necesar să li se asigure condiţiile cele mai bune pentru a putea studia şi a aplica în practică tehnica nouă".

In faţa acestor noi obiective, mult mai largi şi mai cuprinzătoare, contribuţia Revistei de Chimie la ridicarea nivelului ştiinţific al cititorilor, trebuie analizată cu atenţie pentru ca din realizările şi mai ales din lipsurile constatate în trecut, să se desprindă învăţăminte şi îndrumări noi pentru viitor.

In ultimii ani, Revista de Chimie a apărut cu regularitate, a termenul stabilit, astfel încît ea a reuşit să devină un auxiliar preţios şi permanent al cititorilor săi. Conţinutul articolelor s-a îmbunătăţit mult; subiectele tratate s-au făcut remarcate nu numai prin nivelul lor, dar şi prin diversitatea, originalitatea

și legătura lor nemijlocită cu practica. Articolele de documentare și referințele bibliografice bazate pe informația directă sînt menite în viitor să dea mult mai multă viață Revistei de Chimie, să trezească interesul crescînd al cititorilor săi și să contribuie astfel la deschiderea unor noi orizonturi largi în această ramură complexă a științei.

Rubrica „Documentare" este apreciată și căutată de cititorii din centrele universitare și de tehnicienii din localitățile în care nu există biblioteci tehnice. Citind articolele de documentare și referințele bibliografice, ei se informează asupra progreselor chimiei în lumea întreagă. Documentarea are deci menirea nu numai să facă legătura între știința chimică din țara noastră și cea de peste hotare, să lărgească orizontul cercetătorilor noștri, dar și să lumineze în permanență noi drumuri de dezvoltare și de progres.

Articolele originale, uneori de înaltă ținută științifică, alături de articolele de popularizare ori de traduceri, au răspuns cererilor de studiu ale cititorilor ei. Această variație a nivelului a dus însă și la crearea unui conținut neuniform al revistei care nu era în măsură să mulțumească pe toți cei cărora li se adresează această publicație. Cum însă Revista de Chimie era singura de acest fel în țara noastră, Comitetul de redacție s-a străduit, deși nu a izbutit întotdeauna, să distribuie și să repartizeze cît mai just materialele publicate, ținînd seama în primul rînd de conținutul lor.

Revista de Chimie s-a preocupat într-o oarecare măsură de tematica inovațiilor care au căpătat o largă răspîndire în sectorul chimic și uneori a scos în evidență rezultatele economice ale aplicării inovațiilor și raționalizărilor. Astfel, revista noastră a fost și un factor de popularizare a acestora și totodată un stimulent pentru munca de perfecționare în sectorul chimic.

Alteori, Revista de Chimie s-a ocupat de organizarea tehnică și științifică a producției și a dat în acest sens îndrumări utile.

Cititorii Revistei de Chimie au găsit în paginile acesteia articole despre indicii tehnico-economici și în special despre consumurile specifice de materii prime și auxiliare, cum și despre calitatea produselor chimice, despre normarea muncii în industria chimică, despre însemnătatea întreținerii utilajului, despre calitatea materiilor prime etc. Intre alte preocupări ale revistei au fost problemele energetice ale industriei chimice, problema tehnică a securității muncii, procedee și aparate moderne, probleme de proiectare, articole despre fabricația medicamentelor, despre experiența înaintată a industriei chimice sovietice, ori despre tehnologia chimică și multe altele.

Prin articolele publicate și prin importanța pe care a dat-o anumitor aspecte ale industriei chimice, Revista de Chimie a urmărit să dezvolte în cercurile cele mai largi ale cititorilor, interesul pentru această industrie ca una din ramurile conducătoare în economia țării noastre și să sublinieze importanța chimizării resurselor naturale ale țării.

Trebuie să constatăm totuși că, cu toate progresele înregistrate de Revista de Chimie în ultimii ani, tendința de a da preponderență articolelor cu un înalt nivel teoretic, poate duce la o desprindere a conținutului revistei de interesul practic al tehnicienilor și inginerilor din industrie, îndepărtînd astfel tehnicianul mediu din rîndurile cititorilor, pentru care ar trebui să fie un permanent îndrumător. In parte s-a căutat să se suplinească această deficiență printr-o lărgire a spațiului grafic pentru documentare și desigur că un număr de pagini sporit proporțional cu importanța acordată sectorului i chimic în cel de al doilea cincinal, ar îngădui satisfacerea acestui rol călăuzitor într-o măsură mai mare, adăugînd noi rubrici, „din viața uzinelor", „din filiale și cercuri ASIT", „de vorbă cu cititorii", etc, care să întărească legăturile Revistei de Chimie cu oamenii din industrie.

Criticile ridicate în acest sens la nivelul cercurilor ASIT trebuie analizate de către secția de specialitate împreună cu redacția Revistei de Chimie și după eliminarea cazurilor particulare, care au adeseori un substrat subiectiv, să se treacă la îmbunătățirea muncii de redacție a Revistei de Chimie.

Revista de Chimie și-a deschis larg paginile pentru discutarea celor mai diferite puncte de vedere asupra multor probleme, devenind o tribună liberă a părerilor controversate. Prin recenziile publicate în revistă, cititorii au fost ținuți la curent nu numai cu ultimele cărți apărute, dar și cu articolele de chimie publicate în diferite buletine științifice din țară. In felul acesta, cititorii au putut lua cunoștință de întreaga literatură chimică de interes practic, care apare în Republica Populară Romînă.

Activitatea Filialelor și Cercurilor A.S.I.T. din centrele de industrie chimică au fost oglindite sporadic și insuficient în Revista de Chimie. In schimb, consfătuirile de producție A.S.I.T. asupra unor probleme de actualitate sau de perspectivă ale industriei chimice, au fost relatate pe larg pentru că reprezentau o informare de interes mai general.

Cu amploarea și diversitatea temelor analizate și discutate în paginile Revistei de Chimie, această publicație a contribuit la ridicarea nivelului științific al cititorilor, fie că s-a ocupat de problemele concrete ale muncii de producție, fie că a servit ca îndreptar pentru introducerea tehnicii noi, fie că a răspuns preocupărilor miilor de ingineri și tehnicieni care lucrează în industria noastră chimică.

Urmărind realizările și analizînd posibilitățile industriei chimice în țara noastră, mergînd mereu în pas cu actualitatea, printr-o bogată și fidelă documentare, care să informeze asupra celor mai recente realizări din țara noastră și din alte țări, Revista de Chimie este menită să aducă o contribuție din ce în ce mai rodnică în activitatea membrilor A.S.I.T. sprijinind astfel puternic totodată opera de industrializare a țării prin chimizarea nenumăratelor bogății naturale ale patriei noastre.

MECANISMUL REACȚIEI DE POLIMERIZARE A ETENEI LA PRESIUNE JOASĂ

Acad. prof. C. D. NENIȚESCU, ing. CIREȘICA HUCH și ing. A. HUCH

Unele considerații teoretice privitoare la mecanismul reacției de polimerizare a etenei, cu compuși organo-aluminici drept promotori, în prezența tetraclorurii de titan, după Ziegler, au condus la concluzia că adevărații promotori ai acestor reacții sînt compușii organo-titanici ce se formează intermediar. Experiența confirmă întru totul această ipoteză, căci diferiți compuși organici ai zincului și ai sodiului pot înlocui compușii aluminiului în reacția de polimerizare a etenei, dînd naștere unui polimer macromolecular solid.

Descoperirea lui K. Ziegler și a colaboratorilor săi [1], a unui procedeu nou pentru obținerea polietenei prin polimerizarea etenei la presiune atmosferică și la temperatură joasă, este fără îndoială unul dintre cele mai remarcabile evenimente din domeniul chimiei macromoleculare, din ultimul timp. Noul procedeu a trezit, precum era și natural, interesul tuturor specialiștilor în materie, atît datorită tipului nou de catalizatori utilizați, cît și calităților excepționale ale produsului obținut. Intr-adevăr, polietena preparată după procedeul Ziegler are molecule lineare, spre deosebire de polietena de presiune înaltă, cu molecule puternic ramificate. Aceasta permite să se întrevadă posibilitatea utilizării polietenei Ziegler pentru fabricarea unor fibre sintetice de un tip nou, deosebit de rezistente și mai ieftine decît toate fibrele sintetice cunoscute pînă acum.

Noul procedeu de polimerizare este însă interesant și din punctul de vedere al chimiei organice teoretice, fiindcă, din publicațiile apărute pînă astăzi, mecanismul de reacție nu apare nicidecum clar. După Ziegler [1] [2], macromolecula de polietenă ia naștere printr-o *reacție de creștere*, inițiată de o moleculă de alchil-aluminiu (al = 1/3 Al) :

$$C_2H_5-al + nC_2H_4 \rightarrow C_2H_5-(C_2H_4)_n-al$$

Această reacție este urmată de o reacție de deslocuire („Verdrängungsreaktion"), care corespunde unei reacții de tipul numit, în chimia macromoleculară, „reacție de transfer de lanț" :

$$C_2H_5-(C_2H_4)_n-CH_2-CH_2-al + C_2H_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow C_2H_5-(C_2H_4)_nCH=CH_2 + C_2H_5-al$$

Asupra modului cum acționează nichelul coloid, în sinteza butenei, sau clorura de titan în sinteza polietenei, Ziegler nu ia o poziție explicită. Astfel Ziegler arată că : „La catalizatorii de trietil-aluminiu, modificați cu urme de nichel, acțiunea dominantă este aceea a trietil-aluminiului însuși" . . . „Clorura de dietil-aluminiu —$(C_2H_5)_2AlCl$— nu adiționează de loc etenă la 100° și 100 at. Prin combinare însă cu $TiCl_4$ se obține un catalizator foarte activ („hochaktiv") pentru polimerizarea etenei la presiune normală".

„Din aceste observații rezultă că la cataliza polimerizării trebuie să se producă un efect cu totul nou care nu pare să aibă nimic comun cu vechea noastră reacție de creștere („Aufbaureaktion"). Nu este însă exclus să aibă loc o accelerare catalitică a reacției de creștere prin compusul de titan sau, în general, prin compusul de metal străin" [1].

După cum se vede la baza concepției lui Ziegler stă reacția sa de creștere („Aufbaureaktion"). Transpusă în formule electronice, această reacție se prezintă ca o reacție cu caracter anionic :

$$CH_3CH_2\,al \rightleftarrows CH_3CH_2:^- al^+$$

$$CH_3CH_2:^- + CH_2=CH_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2:^- al^+ \text{etc.}$$

După cum se vede formularea aceasta nu explică în nici un fel rolul esențial pe care-l joacă așa numiții „cocatalizatori" și anume : nichelul la formarea butenei și tetraclorura de titan la formarea polietenei. Dacă mecanismul polimerizării etenei ar comporta o inițiere printr-un anion, ar trebui ca alchil-aluminiul să promoveze singur (fără un adaos de clorură de titan) polimerizarea etenei. Mai mult încă, ar fi de așteptat ca acei compuși organo-metalici cu tendință mai mare de a ioniza decît compușii alchilici ai aluminiului, și anume compușii alchilici ai sodiului ($R:^- Na^+$), să fie catalizatori de polimerizare mai puternici pentru polimerizarea etenei, ceea ce nu reiese din datele cunoscute în literatură.

Pe baza acestor considerații apare că întreaga atenție trebuie dirijată în sensul unei înțelegeri a rolului jucat de clorura de titan, în această reacție. O ipoteză rațională a părut a fi următoarea : între alchil-aluminiu și clorura de titan se produce un schimb de alchili, de un tip bine cunoscut în chimia compușilor organo-magnezieni ; prin acest schimb ar lua naștere un compus organo-titanic. Dacă notăm cu (R)al un echivalent de alchil-aluminiu, pot avea loc

patru reacții, ce pot fi reprezentate prin formula globală :

$$n\,(R)al + TiCl_4 \rightarrow R_nTiCl_{(4-n)} + n\,alCl \quad (n=1, 2, 3 \text{ sau } 4)$$

Conform acestei ipoteze, adevăratul catalizator (sau, mai corect, promotor) al reacției de polimerizare este un compus organo-titanic de tipul $RTiCl_3$ sau R_2TiCl_2. Compușii organo-titanici trebuie să fie nestabili, așa cum sînt, în general, compușii organici ai metalelor tranziționale. Nestabilitatea acestor compuși se datorește ușurinței cu care se rupe legătura dintre carbon și atomul metalic. Un exemplu cunoscut al unei asemenea ruperi este cel observat de M. S. Kharasch [3] în reacția dintre organo-magnezieni și sărurile de cobalt. In cazul compușilor organo-titanici, ruperea legăturii dintre carbon și titan trebuie să fie mult ușurată de faptul că titanul poate exista și sub formă trivalentă (de ex. în triclorura de titan) și chiar sub formă bivalentă. Descompunerea compusului organo-titanic, ce ia naștere conform ipotezei noastre, trebuie să ducă deci la un radical liber alchilic și un compus al titanului trivalent (eventual chiar al titanului bivalent) conform următoarelor ecuații :

$$R-TiCl_3 \rightarrow R\cdot + TiCl_3$$

$$R_2TiCl_2 \rightarrow 2\,R\cdot + TiCl_2$$

Adevărații promotori ai reacției de polimerizare a etenei sînt deci, conform acestei ipoteze, radicalii liberi alchil ce iau naștere în această reacție. Polimerizarea acestei olefine ar fi deci o polimerizare obișnuită prin radicali liberi, și nu o polimerizare anionică. In sensul acestei interpretări pledează faptul, semnalat mai de mult chiar de K. Ziegler [4], că etena se polimerizează și în reacții radicalice, inițiate de azo-izo-butiro-nitril (dînd însă naștere numai unor polimeri inferiori).

Cercetarea literaturii ne-a mai dat încă o indicație prețioasă. D. Hermann și W. Nelson [5] au obținut un compus organo-titanic complex (singurul cunoscut pînă astăzi) cu următoarea formulă :

$$C_6H_5-Ti(O-CH(CH_3)_2)_3 \cdot LiOCH(CH_3)_2 \cdot (C_2H_5)_2O$$

Acest compus are proprietatea de a polimeriza stirenul, ceea ce este considerat de autorii menționați ca o dovadă a existenței, în moleculele sale, a unei legături C—Ti.

Dacă ipoteza expusă mai sus, conform căreia promotorul reacției de polimerizare a etenei este compusul organo-titanic, corespunde realității, atunci alchil-aluminiul din catalizatorul lui Ziegler nu are altă funcțiune decît aceea de a furniza grupe alchil pentru formarea compusului organo-titanic. Următorul pas, ușor de trecut, ne conduce la concluzia : orice alți compuși organo-metalici, suficient de reactivi pentru a reacționa cu tetraclorura de titan, trebuie să îndeplinească aceeași funcțiune ca derivații alchilați ai aluminiului și trebuie să producă deci, în prezența unor compuși reactivi ai titanului, o polimerizare a etenei.

Experiența a confirmat întru totul aceste speculații teoretice. Primele încercări au fost făcute cu dietil-zinc, ușor de obținut, și au dus, chiar de la prima experiență, la o polietenă solidă, pulverulentă, albă. S-a lucrat apoi cu fenil-sodiu, apoi cu izoamil-sodiu și cu alți compuși alchilici ai sodiului. Acești compuși din urmă s-au dovedit deosebit de activi, în concordanță cu faptul cunoscut că alchilii sodați au o reactivitate mai mare decît arilii sodați. Metoda utilizată pentru polimerizarea etenei este asemănătoare aceleia descrisă de Ziegler și colaboratorii săi [6], de care se deosebește prin unele amănunte și firește prin modul de preparare al promotorului.

Modul de lucru a fost schițat sumar într-o scurtă notă [7] și urmează să fie descris într-o comunicare ulterioară, cînd detaliile experimentale vor fi stabilite în mod exact. Produsul obținut este o masă plastică macromoleculară, albă, ce poate fi ușor presată în forme.

Bibliografie

[1] *K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil* și *H. Martin*, : Angew. Chemie, *67*, 541 (1955)
[2] *K. Ziegler*, : Bull. Soc. chim. France, *1956*, 1
[3] *M. S. Kharasch* și *colab.* : J. Amer. Chem. Soc. *65*, 491, 493 (1943); *63*, 2316 (1941)
[4] *K. Ziegler*, : Brennstoffchemie, *30*, 181 (1949)
[5] *D. Hermann* și *W. Nelson*, : J. Amer. Chem. Soc. *75*, 3877 (1953)
[6] *K. Ziegler*, : Makromolek. Chemie, *18—19*, 186 (1956)
[7] *C. D. Nenițescu, C. Huch* și *A. Huch*, : Angew. Chem. *68*, 438 (1956)

UNELE OBSERVAȚII ASUPRA OBȚINERII ACIDULUI CETOPIMELIC DIN ACID FURILACRILIC ȘI MECANISMUL ACESTEI REACȚII

Dr. I. GAVĂT și ing. PAULA GLINESCHI

Conform indicațiilor de literatură și a experiențelor proprii, se constată că acidul cetopimelic se obține cu randamente bune din acid furilacrilic, numai dacă se lucrează în prezență de alcooli și acid clorhidric gazos uscat, cînd se obține diesterul respectiv. Așa cum am arătat într-un articol anterior [1] toți cercetătorii au lucrat în aceste condiții, cu excepția lui A. E. Cicibabin [2] care afirmă că deschiderea inelului furanic se poate face cu orice acid mineral. Noi am arătat că deschiderea inelului se poate realiza cu orice substanță care degajă acid clorhidric în prezența apei formată în reacție. Am realizat astfel randamente apropiate de cele obținute cu acid clorhidric gazos lucrînd cu: acid clorsulfonic și clorură de sulfuril. În condițiile noastre de lucru cu *p*-toluensulfoclorură și acid *p*-toluensulfonic s-au obținut conversii de 10—15% în ester cetopimelic. Cu acid sulfuric nu am putut obține diesterul acidului cetopimelic decît antrenînd o parte din apa formată în reacție și atunci numai cu o conversie de 35% a acidului furilacrilic. Cu acid fosforic nu am obținut diesterul acidului cetopimelic.

Din aceste fapte rezultă că acidul clorhidric nu este catalizator specific la deschiderea inelului furanic și că deschiderea nu poate fi realizată cu orice acid mineral. Rezultate comparabile cu acidul clorhidric se obțin și cu acidul bromhidric.

Conform literaturii citate [1] reacția de deschidere a inelului furanic se făcea în diferite condiții cu randamente foarte variabile încît nu se putea trage nici o concluzie asupra mersului reacției în funcție de diferiți factori. Chiar în lucrări recente [3] se dau randamente mai mici în acid cetopimelic decît în altele anterioare. O clarificare în acest sens am căutat să o aducem noi prin stabilirea condițiilor de lucru și anume:

1. Raportul între reactanți
2. Modul de introducere a acidului clorhidric
3. Timpul de reacție
4. Randament în ester cetopimelic.

În unele lucrări se folosește o cantitate foarte mare de acid clorhidric gazos. Din experiențele făcute de noi rezultă că se poate reduce cantitatea de acid clorhidric indicată în literatură, însă nu sub o anumită limită. Am constatat apoi că acidul este mai bine să fie introdus în prealabil în alcoolul respectiv și nu direct în amestecul de reacție (tabela 1 și 2, fig. 2 și 4). Conversia acidului furilacrilic la diester cetopimelic se mărește în acest fel la aproape 90% (10% acid furilacrilic fiind transformat în rășină) față de cca. 83% cît se obține introducînd acidul clorhidric direct în amestecul de reacție.

În lucrările citate se folosește totdeauna un mare exces de alcool alifatic, care variază de la 4—10 moli pentru 1 mol de acid furilacrilic. Am constatat și noi că alcoolul trebuie să fie în cantitate de cel puțin 4,75 moli și că randament mai bun în diester se obține cu alcoolul butilic (tabela 1 și 2, fig. 3).

În cazul alcoolilor *n*-octilic și 2-etil-hexilic randamentul în esteri cetopimelici este mai mic și acest randament s-a putut obține prin folosirea unui solvent pentru micșorarea temperaturii de reacție și îndepărtarea apei nereacționate.

Într-o singură lucrare se arată că se obține peste 95% conversie a acidului furilacrilic la diester cetopimelic dacă se lucrează chiar cu alcool etilic. Reproducînd lucrarea noi nu am putut obține acest randament. Într-o altă lucrare [5] se afirmă că se obține un randament mai bun în diester, dacă se lucrează cu alcool de 94% decît în cazul folosirii alcoolului etilic absolut. Atît descoperitorul reacției W. Marckwald [6] cît și noi am constatat că introducerea suplimentară de apă, în afară de cea formată în reacție, nu conduce la randamente mai mari (tab. 4).

Apă rezultă însă și din reacția:

$$ROH + HCl \rightarrow RCl + H_2O$$

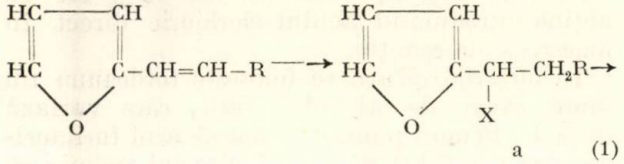
În toate reacțiile efectuate de noi s-a format cca. 3% alchilclorură.

În ce privește timpul de reacție erau, de asemenea, indicații foarte diferite, 4—11 ore. Noi am urmărit mersul reacției în funcție de durata de încălzire, determinînd conversia acidului furilacrilic în ester cetopimelic, care este optimă între $1\frac{1}{2}$ — 4 ore, în funcție de condițiile de lucru (fig. 1, 5).

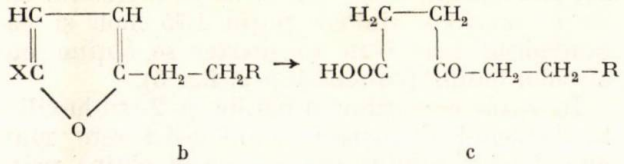
In ceea ce privește mecanismul de deschidere a nucleului furanic nu s-a putut aduce pînă astăzi nici o dovadă certă deși s-au dat cîteva interpretări de către J. Volhard [7] și A. E. Cicibabin [2]. In dorința de a aduce o contribuție în această direcție am făcut cîteva încercări din care rezultă că prima treaptă a reacției globale este formarea esterului furilacrilic și că apa rezultată începe deschiderea inelului furanic în prezența acizilor minerali menționați. Odată cu formarea diesterului acidului cetopimelic, rezultă o nouă cantitate de apă care contribuie la mărirea conversiei în diester-cetopimelic.

Dovadă că prima treaptă a reacţiei este esterul furilacrilic, o constituie posibilitatea obţinerii diesterilor acidului cetopimelic din ester furilacrilic. In literatură se menţionează o singură lucrare [3] care indică totuşi o conversie mică 53% în diester etilic al acidului cetopimelic pornind de la esterul etilic al acidului furilacrilic. Din încercările noastre rezultă că se poate obţine o conversie de cca. 85% a furilacrilatului de butil în dibutilcetopimelat (5% ester furilacrilic rămînînd ca atare şi 10% din ester trece în răşină) rezultînd un echilibru între esterul acidului furilacrilic şi diesterul acidului cetopimelic.

Tot pentru explicarea mecanismului am urmărit reacţia conform schemei indicate de Cicibabin în care în prima fază se produce o adiţie de apă sau acid anorganic în poziţia α a dublei legături din catena laterală (*a*) apoi are loc trecerea în forma (*b*) care după scindare dă γ-cetoacidul (*c*)



a (1)



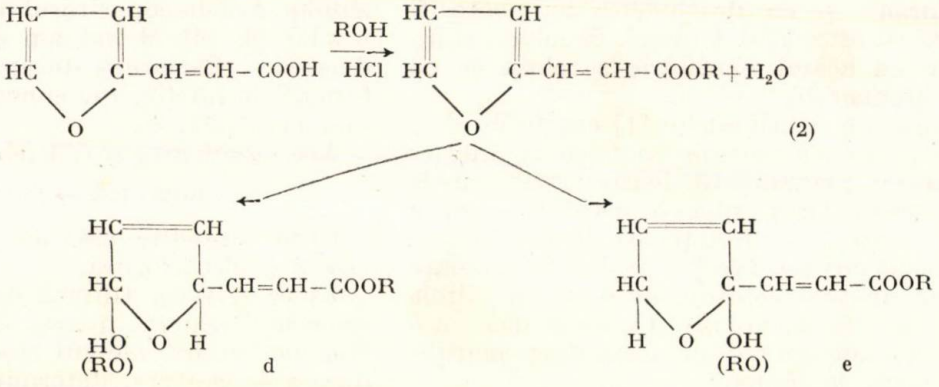
b c

Cicibabin precizează că după aceeaşi schemă se obţine şi acidul cetopimelic din acid furilacrilic, deşi nu dă nici o explicaţie asupra obţinerii produsului *c* din *b*.

Pentru verificarea acestui mecanism propus de Cicibabin am urmărit identificarea unor produse intermediare în cazul reacţiilor: acid furilacrilic, (sau ester furilacrilic) , alcool butilic şi acid clorhidric gazos uscat. Mersul reacţiei şi produsele formate se urmăreau prin probe luate la anumite intervale de timp. Deoarece în toate experienţele de deschidere a inelului se formau şi răşini pe lîngă ester furilacrilic şi ester cetopimelic, după prelucrarea obişnuită probele se distilau. Capul de distilare s-a examinat separat, iar fracţiunii ce distila pe intervalul de fierbere al celor doi esteri i se determina cifra de saponificare şi se vedea raportul procentual al celor doi esteri, pe baza unei curbe trasate cu amestecuri cunoscute de esteri puri. Reacţia s-a urmărit la temperatura de fierbere a amestecului şi la 60°C (rezultatele sînt date în tabelele 3, 8, 9, 10 şi fig. 9, 10). Sub 60°C reacţia de deschidere a inelului decurge foarte încet.

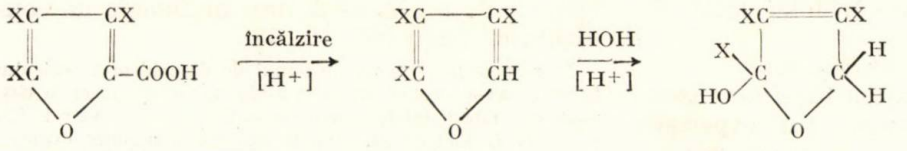
În produsele izolate am constatat că nu există nici un produs intermediar ca de ex. oxiesteri sau cloresteri, ultimii nu au putut fi sesizaţi nici cel puţin prin proba Beilstein. Aceste încercări au dovedit că pînă la 1 1/2 ore de reacţie la cantităţi mai mici de acid clorhidric (0,12 moli acid clorhidric : 1 mol acid furilacrilic) nu sînt prezenţi decît acidul furilacrilic şi esterul furilacrilic; la cantităţi mai mari de acid clorhidric (1,4 moli acid clorhidric : 1 mol acid furilacrilic) pînă la 1/2 oră de reacţie, există pe lîngă reactanţii iniţiali şi esterii furilacrilic şi cetopimelic, ultimul în cantitate cu atît mai mare cu cît durata reacţiei este mai mare. *In toate experienţele nu s-au putut identifica alţi produşi de reacţie decît răşini.* Din aceste fapte ar rezulta că asemenea produse intermediare dacă se formează dispar instantaneu pe măsură ce apar şi contribuie la deschiderea inelului furanic.

O ipoteză posibilă a mecanismului de reacţie ar fi adiţia în poziţia 1—4, în prima fază, a unei molecule de alcool sau de apă, formată la obţinerea esterului furilacrilic, conform schemei:



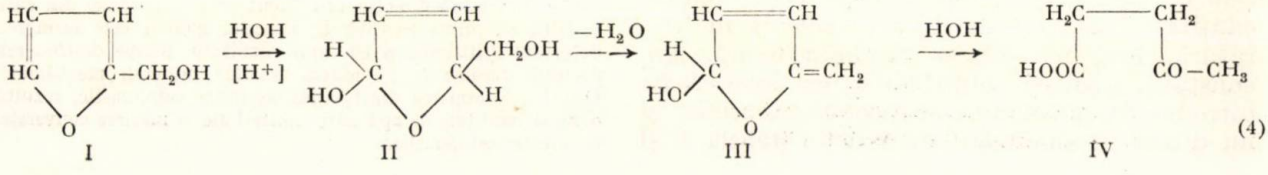
(2)

Această ipoteză a fost făcută şi de alţi cercetători [8] în cazul unor derivaţi halogenaţi ai acidului furoic:



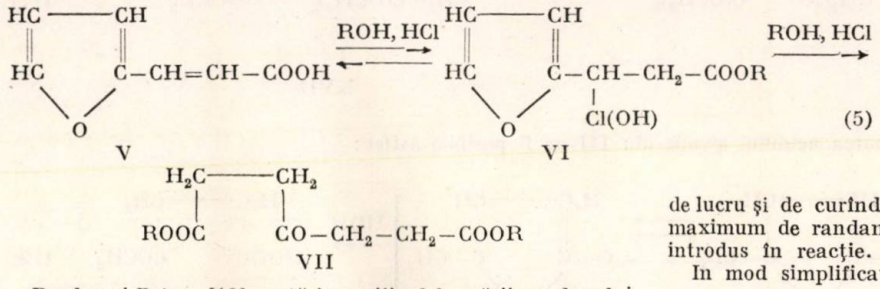
(3)

şi în cazul obţinerii acidului levulic din alcool furfurilic [9]:



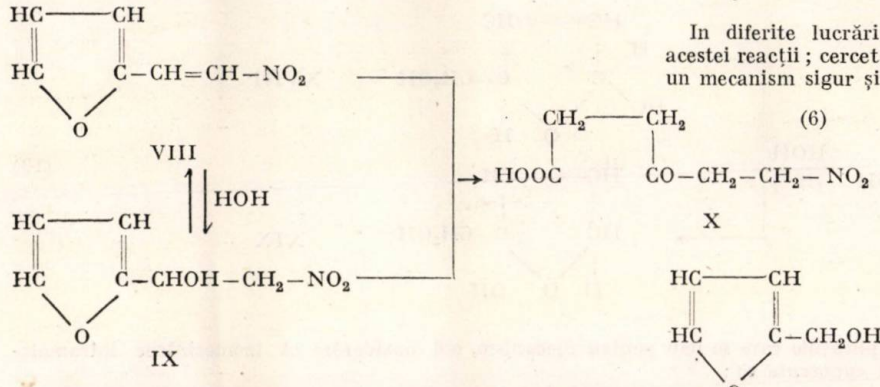
I II III IV (4)

Conform mecanismului propus de Cicibabin [2] (v. reacţia 1) la obţinerea esterilor acidului cetopimelic prin încălzirea acidului furilacrilic cu o soluţie alcoolică de acid clorhidric, s-ar produce în prima fază adiţia acidului clorhidric sau a apei la dubla legătură din catena laterală, pentru a forma VI (un derivat al 2—furilcarbinolului) şi apoi are loc deschiderea inelului :



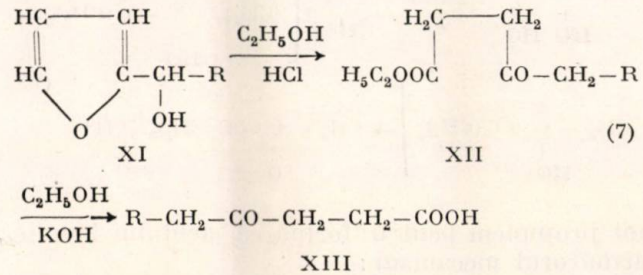
(5)

Dunlop şi Peters [10] arată în sprijinul formării produsului intermediar VI faptul că 2 — (2—nitrovinil) — furanul VIII [11, 12] şi produsul său de hidratare 1 — (2 — furil) — 2 — nitro-1-etanol IX [13], se comportă similar la încălzire cu soluţie apoasă de acid clorhidric, dînd cu randament bun acid 6—nitro—4—oxo-hexanoic, X.



(6)

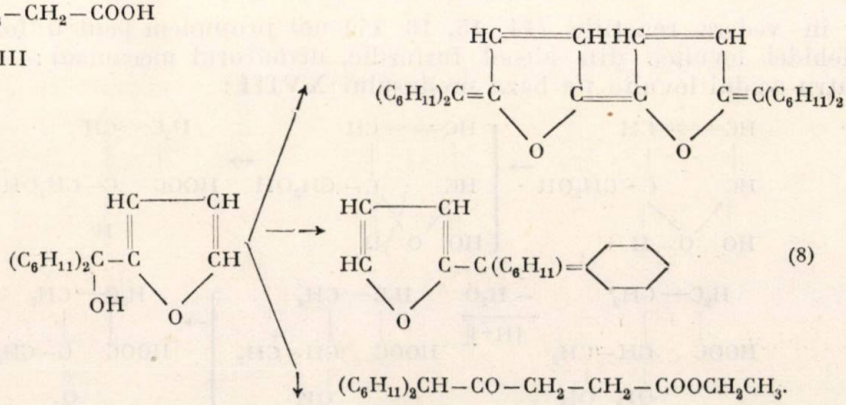
V. F. Kucerov [14 a, b] arată că *n*-butil-, izobutil- şi β — fenil-etil-furilcarbinolii sub acţiunea unei soluţii alcoolice de acid clorhidric la încălzire, se transformă cu randament pînă la 50 % în esterii γ — cetoacizilor corespunzătoari (XII) care prin saponificare cu hidroxid de potasiu alcoolic dau uşor γ — cetoacizii corespunzători (XIII) :



(7)

Autorul explică mecanismul reacţiei (7) printr-o regrupare alilică complexă.

Acelaşi autor a publicat o lucrare [14 c] despre transformările diciclohexilfurilcarbinolului, în care a identificat trei produse, conform schemei (8) :

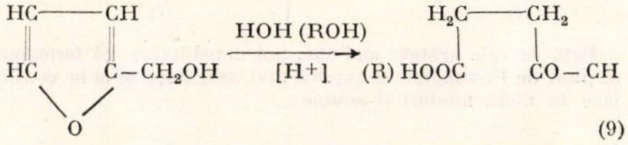


(8)

Mecanismul reacţiilor citate mai sus (5, 6, 7, 8), se poate explica prin acelaşi mecanism pe care-l propunem noi în cazul acidului levulic, din alcool furfurilic şi a esterilor acidului cetopimelic din acid furilacrilic şi alcoolii respectivi, în prezenţă de acid clorhidric.

Este cunoscut că alcoolul furfurilic se poate transforma în acid levulic în condiţii asemănătoare de lucru (încălzire cu soluţie apoasă sau alcoolică de acid clorhidric). Randamentul în acid levulic variază foarte mult în funcţie de condiţiile de lucru şi de curînd [15] a apărut o lucrare care indică maximum de randament 64 % faţă de alcoolul furfurilic introdus în reacţie.

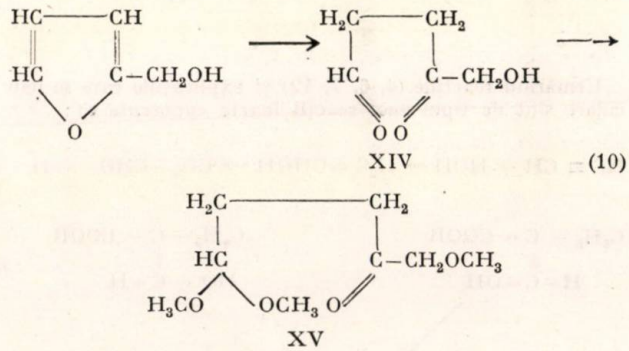
In mod simplificat această reacţie se reprezintă astfel :



(9)

In diferite lucrări s-a urmărit lămurirea mecanismului acestei reacţii ; cercetătorii respectivi nu au ajuns să prezinte un mecanism sigur şi propunerile lor nu s-au putut verifica.

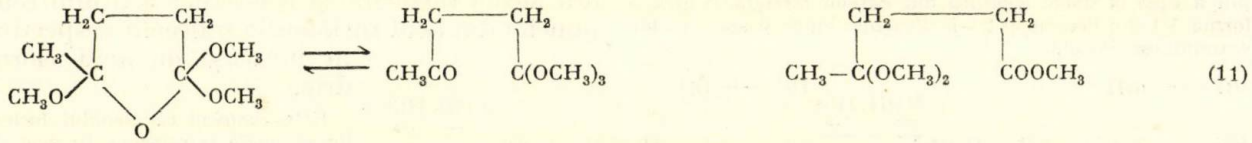
Astfel R. Pummerer şi colaboratorii săi [16, 17] izolează, cînd lucrează în soluţie de acid clorhidric în alcool metilic, pe lîngă esterul metilic al acidului levulic şi dimetilacetalul-δ-metoxi-levulinaldehidei XV :



(10)

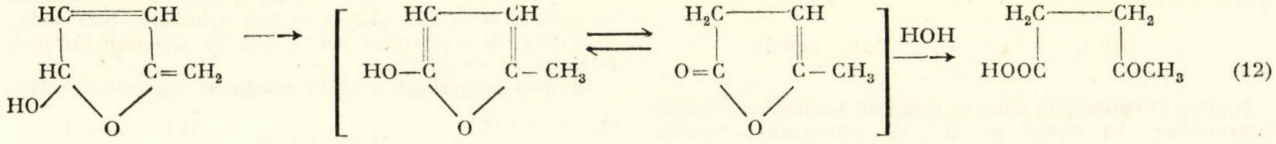
şi trage concluzia că XV este un intermediar în transformarea alcoolului furfurilic la acid levulic. L e g e r şi H i b b e r t [9] nu sînt de acord cu mecanismul complicat arătat de Pummerer şi dau sugestia că reacţia s-ar petrece prin adiţia

apei în poziţia 1,4 a nucleului, după care se produce deshidratarea după schema reacţiei (4). Diacetalul XV îl consideră ca un produs secundar şi nu ca o fază intermediară la formarea acidului levulic. De altfel şi Pummerer [16] într-o lucrare ulterioară propune în loc de XV fie orto esterul acidului levulic XVI, fie forma izomeră a metil-acetalului XVII:



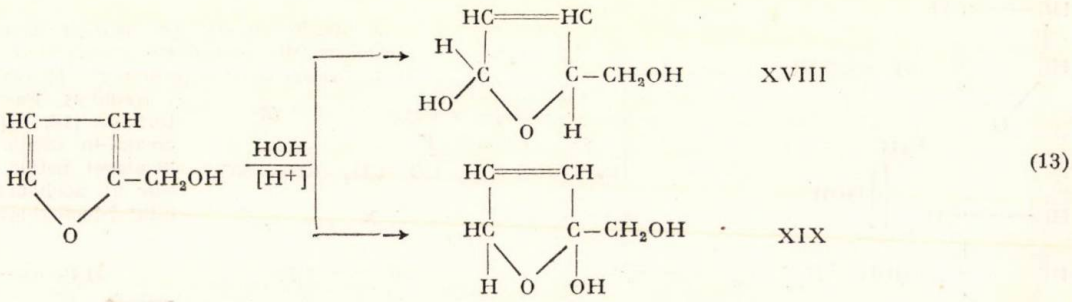
XVI XVII (11)

Dunlop şi Peters [18] arată că formarea acidului levulic din III ar fi posibilă astfel:



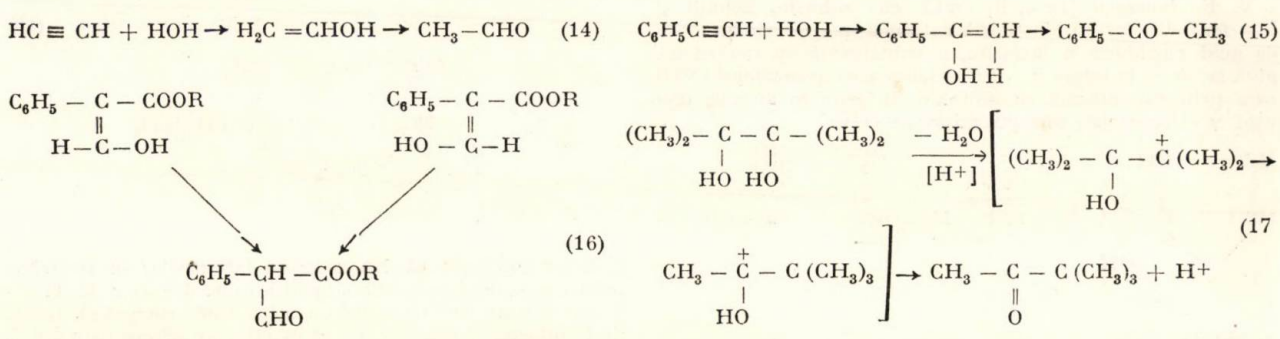
(12)

Faţă de cele arătate mai sus, noi considerăm că formarea acidului levulic şi aldehidei levulice (respectiv diacetalul obţinut de Pummerer) se explică mai uşor dacă se ia în consideraţie că adiţia apei în poziţia 1,4 a inelului furanic se poate face în două moduri şi anume:



XVIII XIX (13)

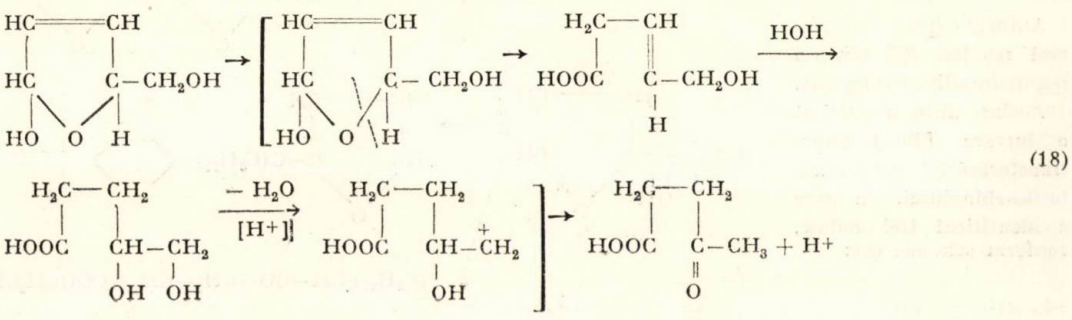
Urmărind reacţiile (4, 6, 7, 12) şi explicaţiile care se dau pentru mecanism, noi considerăm că izomerizările intramoleculare sînt de tipul unor reacţii foarte cunoscute ca:



(14) (15) (16) (17)

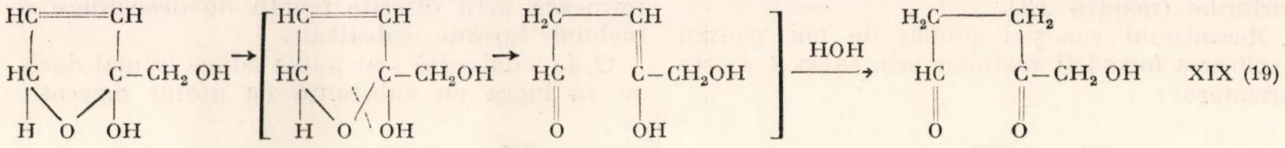
Avînd în vedere reacţiile (14, 15, 16, 17) noi propunem pentru formarea acidului levulic şi a aldehidei levulice din alcool furfurilic, următorul mecanism:

A. Pentru acidul levulic pe baza produsului XVIII:



(18)

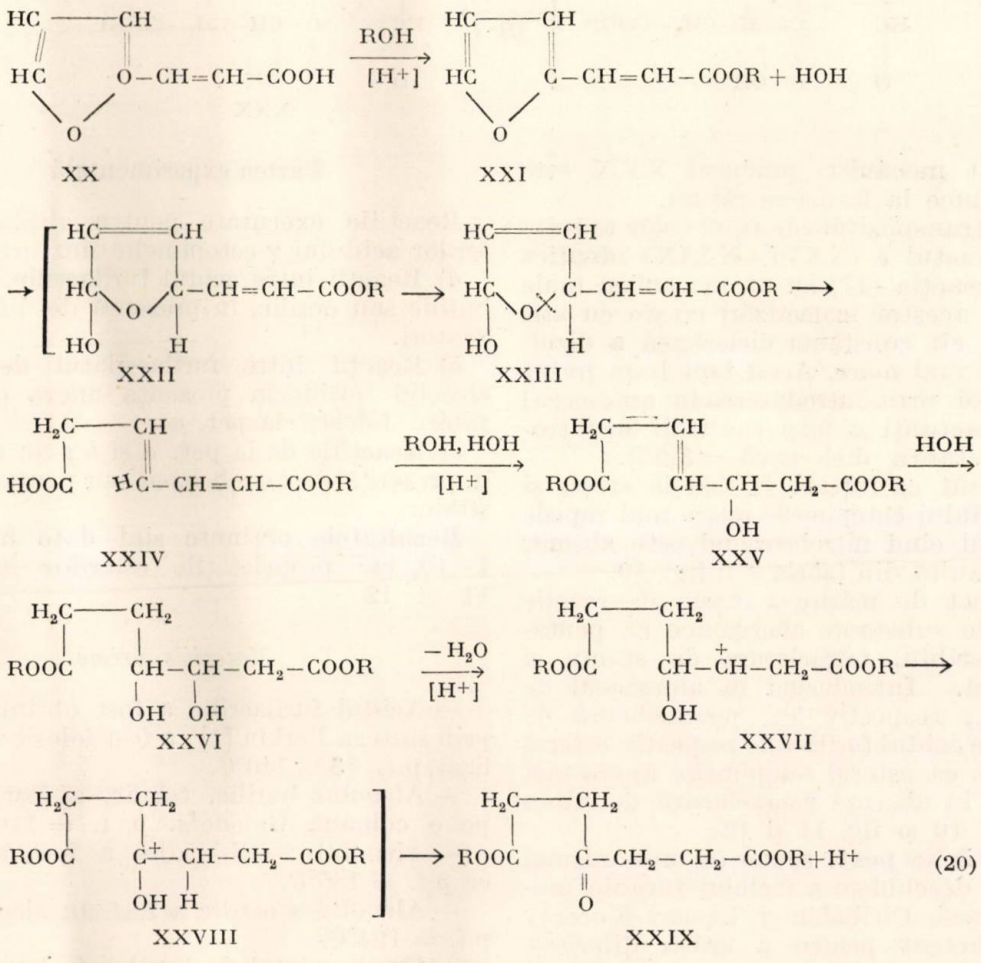
B. Pentru aldehida levulică pe baza produsului XIX:



XIX (19)

În cazul reacției dintre alcoolul furfurilic și alcoolul metilic în prezență de acid clorhidric, descrisă de Pummerer și colaboratori, pentru obținerea diacetalului, este probabil că se obține un randament scăzut din cauza rezinificării cetoaldehidei produsă conform reacției (19).

Pe baza schemei A și B propunem pentru formarea diesterilor acidului cetopimelic din acid furilacrilic, următorul mecanism :



(20)

Deci reacția ar decurge astfel :

— În prima fază se produce esterul acidului furilacrilic XXI (din XX în mediu de acid clorhidric alcoolic) și apă.

— În a doua fază se adiționează apa în poziția 1,4 cu formarea lui XXII și aproape simultan au loc reacțiile intermediare de izomerizare :

a) produsul XXIV din XXIII prin deschiderea inelului furanic și izomerizare după mecanismul reacțiilor 14, 15, 16, adică grupa —HOC—CH— trece în —CO—CH_2—, cu migrarea dublei legături din poziția 3,4 în poziția 2,3.

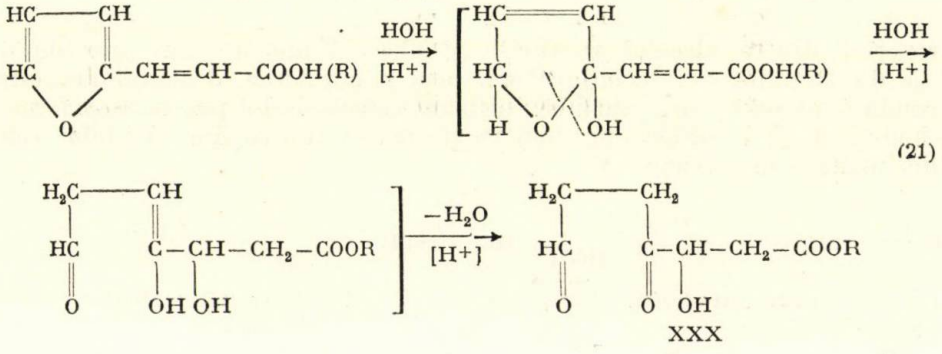
b) adiția apei la dubla legătură din catena laterală și în poziția 2,3 cu formarea lui XXVI.

c) se produce transpoziția intramoleculară după mecanismul reacției (17) în care XXVI trece în XXIX.

În toate experiențele făcute de noi se produce întotdeauna și o anumită cantitate de rășină. Conversia acidului furilacrilic respectiv a esterului în acid cetopimelic variază în funcție de condițiile de lucru între 45 și 90%, pe cînd cantitatea de rășini formată este în toate cazurile de cca. 10%. Această constatare ne îndreptățește să tragem concluzia că reacția

poate lua simultan două direcţii (2 *d* şi 2*e*) pe pe care le-am arătat şi în cazul alcoolului furfurilic (reacţia 13).

Mecanismul reacţiei propus de noi pentru explicarea formării răşinilor prin calea 2 *e* este următorul:



(21)

XXX

După acest mecanism produsul XXX este cel care conduce la formarea răşinii.

Se ştie că transpoziţiile de tipul celor arătate de noi la punctul c (XXVI—XXIX) identice cu cele din reacţia (17) au un mecanism ionic şi că iuţeala acestor izomerizări creşte cu atît mai mult cu cît constanta dielectrică a dizolvantului este mai mare. Acest fapt l-am putut verifica şi noi prin introducerea în amestecul iniţial de reactanţi a unei cantităţi de nitrobenzen (constanta dielectrică = 3,95).

S-a constatat că iuţeala de reacţie creşte şi diesterul acidului cetopimelic apare mai repede decît în cazul cînd nitrobenzenul este absent, după cum rezultă din tabela 9 şi fig. 10.

Acelaşi efect de mărire a iuţelii de reacţie îl au şi unele substanţe anorganice ca pentaclorura de stibiu, tetraclorura de staniu şi clorura ferică. Introducînd în amestecul de reactanţi 1%, respectiv 5% pentaclorură de stibiu, faţă de acidul furilacrilic respectiv esterul am constatat că esterul cetopimelic apare mai repede decît în absenţa pentaclorurii de stibiu (v. tabela 8, 10 şi fig. 11 şi 12).

În concluzie se poate spune că mecanismul reacţiilor de deschidere a inelului furanic propus de Volhard, Cicibabin şi Uşacov-Kucerov nu este suficient pentru a arăta diferitele schimbări intramoleculare ce au loc pînă la formarea produşilor finali de reacţie.

Prin faptul că nu am putut izola nici un produs intermediar în diferite condiţii de lucru, tragem concluzia că asemenea produse dacă se formează dispar aproape simultan şi conduc la formarea produsului final (esterul acidului cetopimelic).

Chiar dacă mecanismul propus de noi nu a putut fi dovedit, sperăm că am arătat un nou drum în interpretarea mecanismului acestor reacţii complicate. Prin acest mecanism se poate explica şi mecanismul obţinerii altor produse decît cele arătate în această lucrare şi care se formează prin diferite reacţii de deschidere a inelului furanic substituit.

O dovadă certă s-ar putea aduce numai dacă se va lucra cu substanţe cu atomi marcaţi.

Partea experimentală

Reacţiile executate pentru obţinerea diesterilor acidului γ-cetopimelic sînt următoarele:

a) Reacţii între acidul furilacrilic şi alcoolul butilic sau octilic, în prezenţă de diferiţi catalizatori.

b) Reacţii între furilacrilatul de butil şi alcoolul butilic în prezenţa unora din catalizatorii folosiţi la pct. *a*.

c) Reacţiile de la pct. *a* şi *b* s-au efectuat şi în prezenţă de nitrobenzen sau pentaclorură de stibiu.

Rezultatele obţinute sînt date în tabelele 1—10, iar proprietăţile esterilor în tabelele 11 şi 12.

Materiile prime

— Acidul furilacrilic a fost obţinut de noi prin sinteza Perkin [1]; a fost folosit nerecristalizat, p.t. 139...140°C.

— Alcoolul butilic, tehnic, a fost redistilat pe o coloană Golodetz. p. f. = 116...118°C.

— Alcoolul 2-etil-hexilic a fost alcool pur cu p.f. = 185°C.

— Alcoolul *n*-octilic a fost un alcool p.a. cu p.f. = 194°C.

— Furilacrilatul de butil a fost preparat de noi din acid furilacrilic şi alcool butilic, în prezenţa acidului sulfuric. Proprietăţile sînt date în tabela 11.

— Acidul clorhidric s-a obţinut din acid sulfuric şi clorură de amoniu şi s-a uscat pe acid sulfuric concentrat.

— Clorura de sulfuril cu p. f. = 69°C.

Modul de lucru

Reacţiile de esterificare s-au executat într-un balon prevăzut cu condensator de reflux, termometru, dispozitiv tip ASTM pentru cazurile

cînd era necesară îndepărtarea apei rezultată din reacție. Refrigerentul era prevăzut cu un tub cu clorură de calciu. La folosirea acidului clorhidric gazos, refrigerentul era legat la o serie de vase spălătoare, cu apă distilată, pentru a prinde și doza acidul clorhidric degajat. Dozarea acidului clorhidric s-a făcut în puține cazuri și anume atunci cînd acidul fusese introdus în prealabil în alcoolul butilic. Introducerea acidului clorhidric direct în amestecul de reacție s-a făcut printr-un barbotor cu placă poroasă G_3.

Cînd s-a adăugat în amestecul de reacție pentaclorură de stibiu s-a lucrat cu agitare.

Experiențele s-au executat la 60°C sau la reflux, după cum se arată în tabele.

După terminarea reacției întreaga masă se răcește, se neutralizează într-o pîlnie de separare cu soluție de carbonat de sodiu 5%, apoi se spăla cu soluție saturată de clorură de sodiu, sau cu apă, pînă la neutru. Amestecul de reacție se usca pe sulfat de sodiu calcinat, se filtra și se supunea distilării în vid.

Deși cei doi esteri furilacrilic și cetopimelic au puncte de fierbere suficient de îndepărtate, nu s-au putut separa prin distilare în vid în balon Claisen. O separare netă s-a reușit pe o coloană cu cca 20 talere teoretice. *In niciuna din experiențele efectuate nu s-a găsit niciun alt produs la distilare pe această coloană, în afară de cei doi esteri.*

Pentru simplificare, după îndepărtarea excesului de alcool luat în reacție, esterii se distilau în vid și se prindeau împreună; pe acest amestec se făcea apoi cifra de saponificare și se determina cantitativ procentul din fiecare cu ajutorul unei curbe a cifrei de saponificare, trasată pe amestecuri cunoscute de esteri puri. Indicele de saponificare s-a determinat prin saponificarea a circa 2 g amestec de esteri cu un exces de soluție alcoolică de hidroxid de potasiu 0,5 *n* (50cm³), încălzire la reflux pe baia de apă 30 minute. Excesul de hidroxid de potasiu s-a retitrat cu acid clorhidric 0,5 *n* în prezența fenolftaleinei ca indicator.

În afară de studiul reacției globale cu diferiți catalizatori, diferite raporturi molare între reactanți, s-a urmărit în unele cazuri și mersul reacției în timp. Pentru aceasta s-au luat probe din amestecul de reacție la diferite intervale de timp și aceste probe s-au prelucrat în modul descris mai sus, determinînd raportul în ester cetopimelic și ester furilacrilic.

Discuția rezultatelor

a) *Reacții între acidul furilacrilic, alcoolul butilic sau octilic și diferiți catalizatori.*

În tabelele ce urmează se dau rezultatele obținute de noi cu diverși catalizatori în diferite condiții de lucru. S-au făcut următoarele prescurtări :

Acid furilacrilic . . . . . = AFA
Furilacrilat de butil . . . . . = BFA
Cetopimelat de butil . . . . . = BCP
Furilacrilat de octil . . . . . = OFA
Cetopimelat de octil . . . . . = OCP

În toate cazurile conversia s-a calculat față de acidul furilacrilic introdus în reacție.

În tabela 1 se dau rezultatele obținute prin introducerea acidului clorhidric gazos direct în mediul de reacție. Din această tabelă (exp. 4, 6, 7, 8, 9, 10) se vede că raportul minim între reactanți pentru o conversie acceptabilă este 1 mol acid furilacrilic, 4,5 moli alcool butilic și 0,825 moli acid clorhidric gazos. Încercările de a reduce cantitatea de alcool butilic (exp. 7) nu au dat conversie bună în ester cetopimelic și în afară de aceasta a rămas și acid furilacrilic netransformat.

Tabela 1

Obținerea cetopimelatului de butil prin introducerea acidului clorhidric gazos în amestecul de reacție.

Nr. crt.	AFA moli	Alcool butilic moli	Clorură amoniu moli	Raport molar: AFA	Raport molar: Alcool butilic	Raport molar: HCl	Introducere de HCl: Temp. °C	Introducere de HCl: Timp h	Reflux: Temp. °C	Reflux: Timp h	I.S. BFA + BCP	Produs rezultații: BFA g	BFA %	BCP g	BCP %	Rășini g	Rășini %	Observații
1	0,2	0,9	0,33	1	4,5	1,65	70	1,5	100—112	1/2	355,5	13,5	34,7	25,4	44,4	2	7,2	O parte din AFA nu a reacționat
2	0,2	0,9	0,33	1	4,5	1,65	70	1,5	,,	2	353,5	16	40	27,6	48,2	2,6	9,6	
3	0,2	0,9	0,33	1	4,5	1,65	70	1,5	,,	3	354,7	16	40	28,6	50	2,3	8,3	
4	0,2	0,9	0,33	1	4,5	1,65	70	1,5	,,	4	360	13	33,5	31,2	54,5	2,7	10	
5	0,2	0,9	0,33	1	4,5	1,65	70	1,5	,,	6	362	12	31	31	54,2	3	10,8	
6	0,2	1,8	0,33	1	9	1,65	70	1,5	,,	4	361	12,5	32,2	31	54,2	2,7	10	
7	0,2	0,5	0,33	1	2,5	1,65	70	1,5	,,	4	348	16,3	40,5	22,4	39,2	2,3	8,3	O parte din AFA nu a reacționat
8	3	13,5	4,95	1	4,5	1,65	70	7	,,	4	389	14,5	2,5	731	83	45,1	11	
9	3	13,5	2,47	1	4,5	0,825	70	4	,,	4	382,6	46	7,9	680	79,2	41,5	10	
10	3	13,5	1,24	1	4,5	0,412	70	2	,,	4	380	56	9,6	650	76	41,5	10	

Din figura 1 se vede influența timpului de reacție asupra conversiei. Cea mai bună conversie se obține după 4 ore de încălzire la

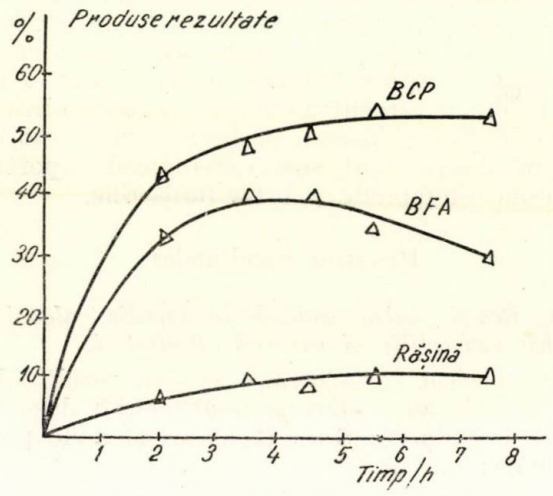


Fig. 1. Variația conversiei acidului furilacrilic în funcție de timp.

Exp. 1, 2, 3, 4, 5, Tabela 1.
AFA = 1 mol; alcool butilic = 4,5 moli;
HCl = 1,65 moli (s-a lucrat cu 0,2 moli AFA)

reflux; mărind timpul de reacție la 6 ore (exp. 5) conversia a rămas aceeași.

În experiențele cu acid clorhidric drept catalizator s-au obținut conversii mai bune cca. 83% în ester cetopimelic cînd s-a lucrat pe cantități mai mari (exp. 8, 9, 10). Explicația noastră este că coloana de lichid a fost prea mică și acidul clorhidric se degaja prea repede din amestecul de reacție. În prezența catalizatorilor clorură de sulfuril (tabela 4, exp. 17) și acid clorsulfonic (tab. 5) conversia este cam aceeași indiferent de cantitățile de reactanți introduse în reacție.

În fig. 2 se vede variația conversiei în funcție de cantitatea de acid clorhidric introdusă, iar în fig. 3 în funcție de alcoolul butilic.

Într-o altă serie de încercări (tab. 2) acidul clorhidric s-a introdus în prealabil în alcoolul butilic. S-a obținut o conversie maximă 88,5% în diester cetopimelic în condițiile exp. 1, adică 1 mol acid furilacrilic, 4,75 moli alcool butilic și 1,4 moli acid clorhidric.

În figura 4 se vede variația conversiei în cetopimelat de butil în funcție de cantitatea de acid clorhidric.

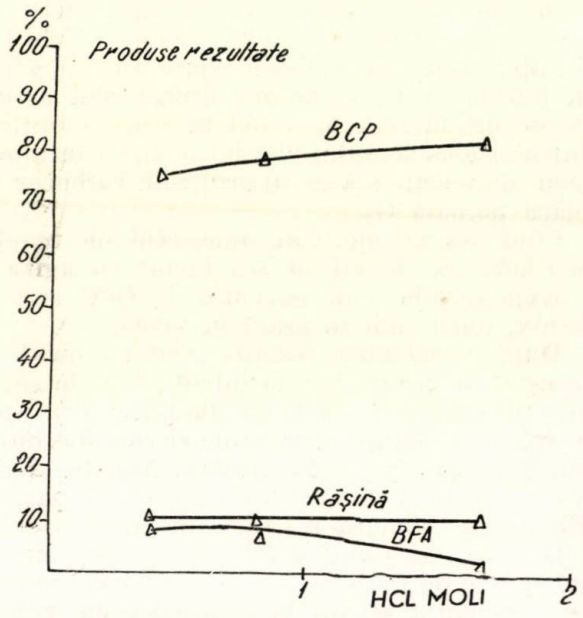


Fig. 2. Variația conversiei acidului furilacrilic în funcție de cantitatea de acid clorhidric introdus în reacție.

Exp. 4, 6, 7, tabela 1.
AFA = 1 mol; alcool butilic = 4,5 moli
Reflux 4 ore (s-a lucrat cu 3 moli AFA)

Experiențele 1, 2 și 3 din tabela 2 s-au refăcut luîndu-se probe la diferite intervale de timp. În tabela 3 și fig. 5 se vede variația raportului între cei doi esteri în funcție de cantitatea de acid clorhidric. Se vede că viteza de reacție cea mai mare și conversia maximă sînt în cazul experienței 1 din tabela 3.

În tabela 4 se dau rezultatele obținute cu clorură de sulfuril drept catalizator. În fig. 6 se dă variația conversiei în cetopimelat de butil în funcție de cantitatea de clorură de sulfuril, în fig. 7 în funcție de timp și în fig. 8 în funcție de alcoolul butilic introdus reacție.

O b s e r v a ț i e. Lucrînd cu antrenarea apei chiar de la începutul reacției nu se obțin rezultate reproductibile. Încălzind la început un

Tabela 2

Obținerea cetopimelatului de butil prin introducerea în prealabil a acidului clorhidric gazos în alcoolul butilic.

Nr. crt.	AFA moli	Alcool butilic moli	HCl moli	Raport molar AFA	Raport molar Alcool butilic	Raport molar HCl	Reflux Temp. °C	Reflux Timp h	I. S. BFA + BCP	Produși rezulați BFA g	Produși rezulați BFA %	Produși rezulați BCP g	Produși rezulați BCP %	Rășini g	Rășini %	Observații
1	1,5	7,15	2,10	1	4,75	1,4	104—112	6,5	391	—	—	380	88,5	21,1	10,2	
2	1,5	7,15	0,96	1	4,75	0,64	„	6,5	381	23,3	8	348	80,7	20	9,8	
3	1,5	7,15	0,18	1	4,75	0,12	„	6,5	345	135	37,8	162,3	46,4	16,2	7,8	A rămas AFA nereacționat
4	1,5	4,5	1,24	1	3	0,826	„	6,5	367	75	25,7	251	59	18,7	9	„ „ „
5	1,5	3,75	1,03	1	2,5	0,686	„	6,5	334	157	54	123	29,6	13,6	6,5	„ „ „

timp la reflux, fără antrenarea apei, apoi cîteva ore cu antrenarea apei, s-au obținut rezultate comparabile.

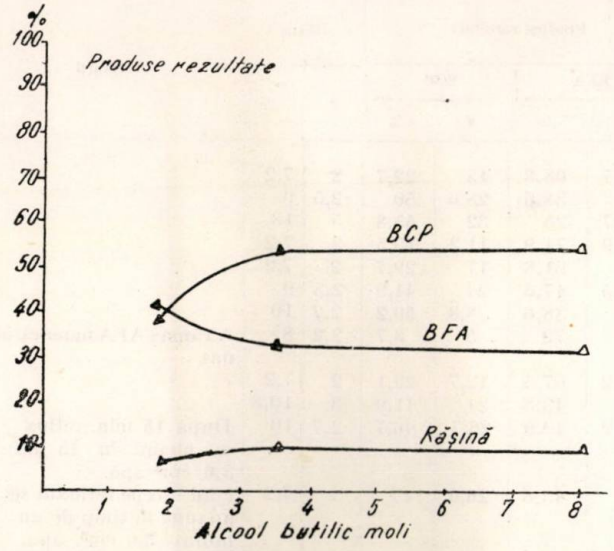


Fig. 3. Variația conversiei acidului furilacrilic în funcție de cantitatea de alcool butilic.

Exp. 4, 6, 7, tabela 1.
AFA = 1 mol; HCl = 1,65 moli; reflux 4 ore
(s-a lucrat cu 0,2 moli AFA)

În tabela 5 se dau rezultatele încercărilor cu alți catalizatori, din care se vede că se obțin conversii în cetopimelat de butil mai mici decît în cazul acidului clorhidric.

În afară de încercările cu alcool butilic s-au făcut și încercări cu alcool 2-etil-hexilic și *n*-octilic (tabela 6). Raportul între reactanți a fost cel optim pentru cazul alcoolului butilic, iar catalizatorii încercați au fost acidul clorhidric gazos și clorura de sulfuril.

Conversia în di-2-etil-hexil cetopimelat a fost de 60—65%. În cazul alcoolului octilic normal conversia a variat între 55—65%.

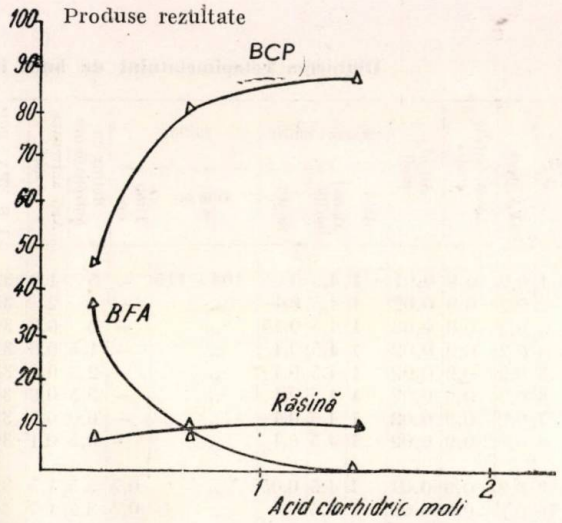


Fig. 4. Variația conversiei acidului furilacirilic în funcție de cantitatea de acid clorhidric introdus în prealabil în alcoolul butilic.

Exp. 1, 2, 3, tabela 2.
AFA = 1 mol; alcool butilic = 4,75 moli;
reflux = 6 ½ ore (s-a lucrat cu 1,5 moli AFA).

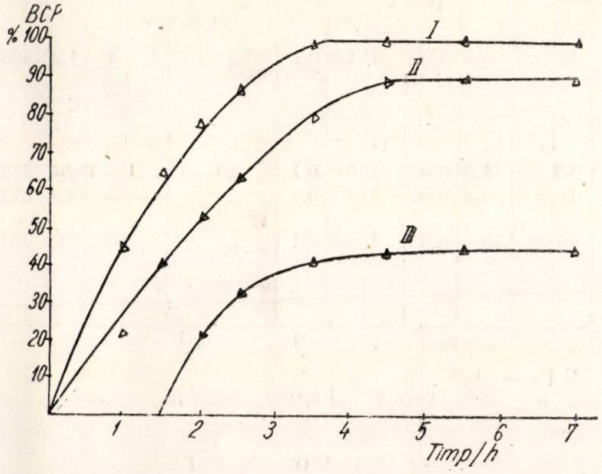


Fig. 5. Variația conținutului în cetopimelat de butil în amestecul celor doi esteri în funcție de timp.

AFA = 1 mol; alcool butilic = 4,75 moli.
Curba I exp. 1 tabela 3, 1,4 moli HCl.
Curba II exp. 2 tabela 3, 0,64 moli HCl.
Curba III exp. 3 tabela 3, 0,12 moli HCl.

Tabela 3

Raportul între cetopimelatul de butil și furilacrilatul de butil în funcție de timpul de reacție în cazul acidului furilacrilic

Timp de reacție h	1) Acid furilacrilic 1 mol, Alcool butilic 4,75 moli, Acid clorhidric 1,4 moli				2) Acid furilacrilic 1 mol, Alcool butilic 4,75 moli, Acid clorhidric 0,64 moli				3) Acid furilacirilic 1 mol, Alcool butilic 4,75 moli, Acid clorhidric 0,12 moli			
	Temp °C	I. S.	BCP %	BFA %	Temp. °C	I. S.	BCP %	BFA %	Temp. °C	I. S.	BCP %	BFA %
0	20	—	—	—	20	—	—	—	20	—	—	—
1	106	336	45	55	106	309	20	80	106	—	—	100
1½	106	355	65	35	106	328	39,5	60,5	106	—	—	100
2	107	368	78	22	106	343	53	47	107	310	22	78
2½	108	381	87	13	106	355	64	36	109	323	32,5	67,5
3½	110	392	100	—	107	370	80	20	110	330	41,5	58,5
4½	112	391	100	—	108	380	90	10	110	334	44	56
5½	112	391	100	—	110	382	92	8	111	335	45	55
6½	112	391	100	—	110	381	91	9	—	—	—	—
7½	—	—	—	—	—	—	—	—	111	335	45	55

Rășinile în cazul acestor încercări au fost de cca. 10 %.

Tabel. 4

Obținerea cetopimelatului de butil în prezența clorurei de sulfuril drept catalizator

Nr. crt.	AFA moli	Alcool butilic moli	SO_2Cl_2 moli	Raport molar AFA	Raport molar Alcool butilic	Raport molar SO_2Cl_2	Reflux Temp. °C	Reflux Timp ore	Reflux cu antrenare ore	Apă antrenată cm^3	I. S. BFA+BCP	Produși rezultați BFA g	BFA %	BCP g	BCP %	Rășini g	Rășini %	Observații
1	0,2	0,9	0,01	1	4,5	0,05	104—115	—	5	1,9	322	26,7	68,8	13	22,7	2	7,2	
2	0,2	0,9	0,02	1	4,5	0,1	,,	—	5	2	355	15	38,6	28,6	50	2,5	9	
3	0,2	0,9	0,03	1	4,5	0,15	,,	—	5	0,3	367	9,7	25	32	55,8	5	18	
4	0,2	0,9	0,02	1	4,5	0,1	,,	—	1,5	0,3	317	27,9	71,9	11,2	19,5	2	7,2	
5	0,2	0,9	0,02	1	4,5	0.1	,,	—	2,5	0,8	330	24	61,8	17	29,7	2	7,2	
6	0,2	0,9	0,02	1	4,5	0,1	,,	—	3,5	0,9	346	18,5	47,6	24	41,9	2,5	9	
7	0,2	0,9	0,02	1	4,5	0,1	,,	—	6,0	0,8	356	15	38,6	28,8	50,2	2,7	10	
8	0,2	0,9	0,02	1	4,5	0,1	,,	—	0,5	0,1	303	28	72	5	8,7	2,2	8	A rămas AFA nereacționat
9	0,2	0,9	0,01	1	4,5	0,05	,,	0,5	3,5	1,5	322	26,2	67,5	12,7	22,1	2	7,2	
10	0,2	0,9	0,02	1	4,5	0,1	,,	0,5	3,5	1,7	349	17	43,8	24	41,9	3	10,8	
11	0,2	0,9	0,02	1	4,5	0,1	,,	0,5	3,5	4,5	353	15,9	40,9	26,7	46,7	2,7	10	După 15 min. reflux se picură în 15 min. 3,6 cm^3 apă.
12	0,2	0,9	0,02	1	4,5	0,1	,,	0,5	3,5	4,4	352	17	43,8	26,9	47	2	7,2	cînd începe refluxul se adaugă în timp de un minut 3,6 cm^3. apă.
13	0,2	0,9	0,02	1	4,5	0,1	,,	0,5	3,5	4,9	350	17	43,8	26	45,4	2,2	8	Cînd începe refluxul se picură într-o oră 3,6 cm^3 apă.
14	0,2	0,9	0,02	1	4,5	0,1	,,	1	4	1,4	365	11,2	28,9	32,4	56,5	3,6	13,4	După 4 ore reflux se adaugă 2,8 g SO_2Cl_2. Se refluxează timp de 2 ore. Produsul se clorurează.
15	0,2	1,2	0,02	1	6	0,1	,,	—	5	2,4	339	20	51,5	20	35	2,8	10,1	
16	0,2	0,6	0,02	1	3	0,1	,,	—	5	1,4	372	6,2	16	29,8	52,5	7,5	27,1	A rămas AFA nereacționat
17	3	13,5	0,3	1	4,5	0,1	,,	—	5	29	357	212	36,5	435	49,5	47	11,3	Prelungind timpul de reacție conversia nu a fost mai bună.

Tabela 5

Obținerea cetopimelatului de butil cu diferiți catalizatori

Nr. crt.	AFA moli	Alcool butilic moli	Catalizator Denumire	Catalizator moli	Raport molar AFA	Raport molar Alcool butilic	Raport molar Catalizat.	Reflux Timp h	Apă antrenată g/ml	I.S. BFA+BCP	Produși rezultați BFA g	BFA %	BCP g	BCP %	Rășini g	Rășini %	Observații
1	0,2	0.9	Ac. clorhidric conc.	0,042	1	4,5	0,21	4	—	330	23,7	61,1	16	28	2,5	9	
2	0,2	0,9	,,	0,042	1	4,5	0,21	4	2,8	318	26,7	68,8	11	19,2	2,7	10	
3	0,2	0,9	Ac. sulfuric conc.	0,015	1	4,5	0,075	4	—	289	35	90,2	—	—	2,3	8,3	
4	0,2	0,9	,,	0,015	1	4,5	0,075	4	2	340	20	51,5	20,5	35,8	2,4	9,5	
5	0,2	0,9	,,	0,075	1	4,5	0,375	—	—	—	—	—	—	—	—	—	S-a rezinficat
6	0,2	0,9	,,	0,008	1	4,5	0,04	4	—	288	29,1	75	—	—	2,3	8,3	A rămas AFA nereacționat
7	0,2	0,9	Ac. *p*-toluensulfonic	0,01	1	4,5	0,05	8	1,7	335	29,5	75,5	8,5	14,8	2	7,2	
8	0,2	0,9	*p*-toluen-sulfoclorură	0,01	1	4,5	0,05	4	1,1	305	30	77,3	6	10,5	2,7	10	
9	0,2	0,9	Ac. clor sulfonic	0,03	1	4,5	0,15	4	—	343	19,4	50	22,4	39,1	2,3	8,3	
10	0,2	0,9	,,	0,03	1	4,5	0,15	7	—	357	15	38,6	29,6	51,7	2,2	7,5	
11	0,2	0,9	,,	0,043	1	4,5	0,215	4	—	352	16,5	42,5	27,5	48	2,3	8,3	
12	0,2	0,9	Bisulfat de sodiu	0,01	1	4,5	0,05	8	2,4	290	31,5	80	—	—	2	7,2	A rămas AFA nereacționat

Utilizînd ca solvent (exp. 1, 7) de ex. toluenul s-a putut micșora procentul de rășini și prelucrarea amestecului de reacție s-a făcut mai ușor.

b) *Reacții între furilacrilatul de butil și alcoolul butilic în prezența unora din catalizatorii folosiți și la punctul a.*

Din experiențele făcute (3, 5, tab. 7) rezultă că în prezența acidului clorhidric se obțin rezultate mai bune lucrînd cu cantități mai

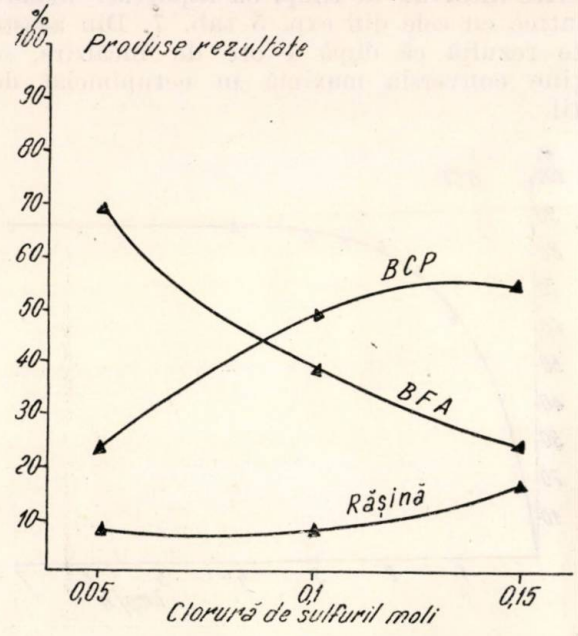


Fig. 6. Variația conversiei acidului furilacrilic în cetopimelat de butil în funcție de cantitatea de clorură de sulfuril.
Exp. 1, 2, 3, tabela 4.
AFA = 1 mol; alcool butilic = 4,5 moli, reflux 5 ore.

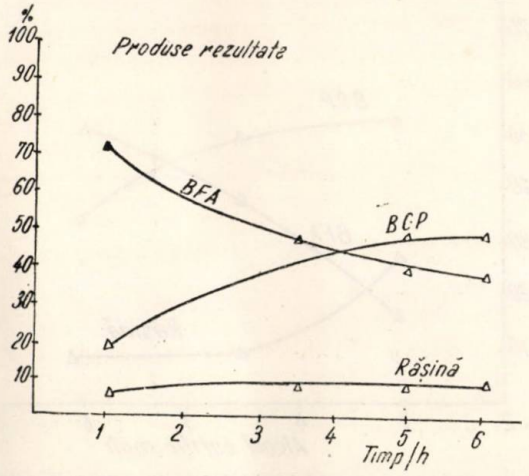


Fig. 7. Variația conversiei acidului furilacrilic în funcție de timp. Exp. 2, 4, 5, 6, 7, tabela 4.
AFA = 1 mol, alcool butilic = 4,75 moli, clorură de sulfuril = 0,1 mol; temp. reflux.

Tabela 6

Obținerea cetopimelatului 2-etil-hexilic sau *n*-octilic în prezența acidului clorhidric gazos sau a clorurii de sulfuril

Nr. crt.	AFA moli	Alc. 2-etilhexilic moli	Alc. *n*-octilic moli	Clorură amoniu moli	SO_2Cl_2 moli	Raport molar: AFA	Alcool	HCl	SO_2Cl_2	Introducere de HCl: Temp. °C	Timp h	Reflux: Temp. °C	Timp. ore	Apă antren. cm³	I.S. OFA+OCP	Produși rezultați: OFA g	OFA %	OCP g	OCP %	Rășini g	Rășini %	Observații
1	0,4	1,8	—	0,66	—	1	4,5	1,65	—	70	3	110—148	6	2	271,9	22,7	22,8	104	65,5	5,25	9,5	După 2 ore reflux se adaugă 80cm³ toulen
2	0,4	1,8	—	0,66	—	1	4,5	1,65	—	70	3	115—150	6	1,7	270	25,2	25,2	105	66,4	2,3	8,3	
3	0,2	0,9	—	0,33	—	1	4,5	1,65	—	70	1,5	130—170	3	—	263	18,2	36,5	36	45,4	2,6	9,5	
4	0,4	1,8	—	—	0,04	1	4,5	—	0,1	—	—	120—160	5	—	268	30	30,1	94	59,3	2,7	10	
5	0,2	0,9	—	—	0,02	1	4,5	—	0,1	—	—	125—165	5	—	269,5	12,5	25,2	51	64,4	2,3	8,3	
6	1,3	5,85	—	0,130	—	1	4,5	—	0,1	—	—	—	5	—	267	98	30,1	276	53,1	22,0	12,4	
7	0,2	—	0,9	0,33	—	1	4,5	1,65	—	70	1,5	120—150	6	2,3	267	15,2	30,2	43	54,3	3,1	11,2	După 2 ore de reflux se adaugă 50cm³ toulen și se antrenează apa.
8	0,2	—	0,9	—	0,02	1	4,5	—	0,1	—	—	120—145	5	—	270,5	11,2	22,5	50	63,1	2,9	11,0	

Tabela 7

Obținerea cetopimelatului de butil din furilacrilat de butil în prezența a diferiți catalizatori

Nr. crt.	BFA moli	Alcool butilic moli	HCl moli	SO_2Cl_2 moli	Raport molar: BFA	Alcool butilic	HCl	SO_2Cl_2	Reflux Timp h	I. S. BFA + BCF	Produși rezultați: BFA g	BFA %	BCP g	BCP %	Rășini g	Rășini %	Observații
1	0,2	0,9	—	0,02	1	4,5	—	0,1	4	329,5	24,5	63,1	16	28	3	7,9	
2	0,4	1	—	0,04	1	2,5	—	0,1	4	326	51	65,4	30	26,1	5,6	7,2	
3	0,4	1	0,5	—	1	2,5	1,25	—	5	342	39,4	50,5	44	38,4	6	7,9	
4	0,1	0,45	0,1	—	1	4,5	—	—	5	319	13	67	5,5	19,2	1,9	10	Catalizator 0,015 moli acid sulfuric
5	1,5	7,15	2,10	—	1	4,75	1,4	—	7	381	36	9	347,5	81	17,6	8,5	Acidul clorhidric s-a introdus în prealabil în alcoolul butilic.

mari de reactanți (exp. 5). S-a ajuns la o conversie de 81% a furilacrilatului de butil

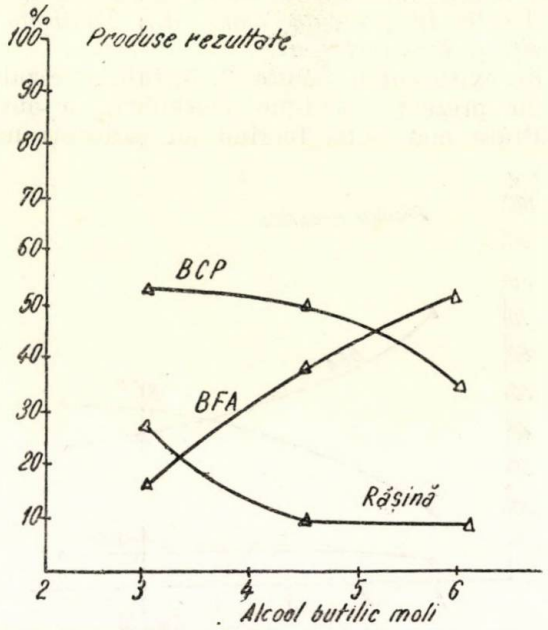


Fig. 8. Variația conversiei acidului furilacrilic în funcție de cantitatea de alcool butilic.
Exp. 2, 15, 16, tabel 4.
AFA = 1 mol, clorură de sulfuril = 0,1 mol; reflux = 5 ore.

în cetopimelat de butil. Conversiile în cetopimelat de butil sînt mai mici în prezența clorurei de sulfuril sau a acidului sulfuric drept catalizator (exp. 1, 2, 4, tab. 7).

În tabela 8 (exp. 1) și fig. 9 sînt reprezentate rezultatele obținute pe probe luate la diferite intervale de timp, cu raporturi molare identice cu cele din exp. 5 tab. 7. Din aceste date rezultă că după 4 ore de încălzire, se obține conversia maximă în cetopimelat de butil.

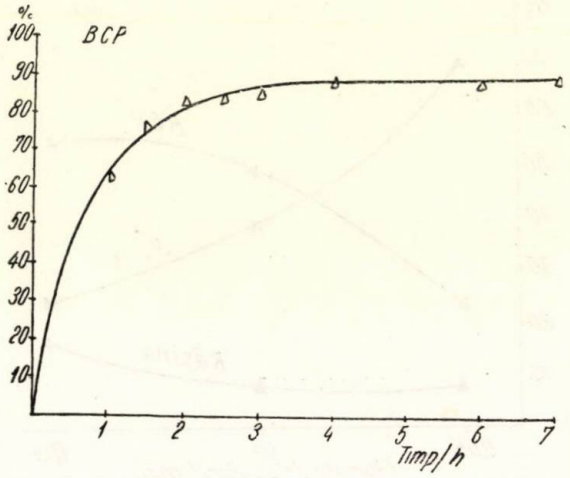


Fig. 9. Variația conținutului în cetopimelat de butil în amestecul celor doi esteri în funcție de durata de încălzire (exp. 1. tabela 8);
BFA = 1 mol, alcool butilic = 4,75 moli; HCl = 1,4 moli.

c) *Reacții cu adaos de nitrobenzen și pentaclorură de stibiu.*

Fiind vorba de reacții de izomerizare și cunoscîndu-se din literatură efectul de mărire a vitezei de reacție prin adăugare de diferiți

Tabelul 8

Raportul între cetopimelatul de butil și furilacrilatul de butil în funcție de timpul de reacție în cazul furilacrilatului de butil

Timp de reacție	1) Furilacrilat de butil 1 mol Alcool butilic 4,75 mol Acid clorhidric 1,4 mol				2) Furilacrilat de butil 1 mol Alcool butilic 4,75 mol Acid clorhidric 1,4 mol				3) Furilacrilat de butil 1 mol Alcool butilic 4,75 mol Acid clorhidric 1,4 mol Pentaclorură de stibiu 0,0066 mol				4) Furilacrilat de butil 1 mol Alcool butilic 4,75 mol Acid clorhidrhc 1,4 mol Pentaclorură de stibiu 0,033 mol			
h	Temp° °C	I. S.	BCP %	BFA %	Temp °C	I. S.	BCP %	BFA %	Temp °C	I. S.	BCP %	BFA %	Temp. °C	I. S.	BCP %	BFA %
0	20	—	—	—	20	—	—	—	20	—	—	—	20	—	—	—
1/2	—	—	—	—	60	—	—	—	60	—	—	—	60	—	—	—
1	100	352	62	38	60	303	15	85	60	—	—	—	60	321	31	69
1 1/2	103	366	75	25	60	311	22	78	60	—	—	—	60	320	30	70
2	104	373	83	17	60	—	—	—	60	—	—	—	60	—	—	—
2 1/2	104	373	83	17	60	325	35	65	60	—	—	—	60	342	52	48
3	107	372	82	18	60	—	—	—	60	—	—	—	60	—	—	—
3 1/2	—	—	—	—	60	332	44	56	60	342	52	48	60	346	56	44
4	110	377	88	12	60	—	—	—	60	—	—	—	60	—	—	—
5	112	376	87	13	60	—	—	—	60	—	—	—	60	—	—	—
5 1/2	—	—	—	—	60	350	60	40	60	349	59	41	60	—	—	—
6	112	377	88	12	60	—	—	—	60	—	—	—	60	—	—	—
7	112	380	90	10	60	—	—	—	60	—	—	—	60	—	—	—
7 1/2	—	—	—	—	60	352	62	38	60	359	69	31	60	—	—	—
9 1/2	—	—	—	—	60	365	75	25	60	366	76	24	60	—	—	—
11 1/2	—	—	—	—	60	368	78	22	60	368	78	22	60	—	—	—
13 1/2	—	—	—	—	60	371	82	18	60	372	83	17	60	378	89	11
18 1/2	—	—	—	—	60	376	87	13	60	378	89	11	60	—	—	—
23 1/2	—	—	—	—	60	382	92	8	60	382	92	8	60	—	—	—
27 1/2	—	—	—	—	60	388	97	3	60	384	93	7	60	386	96	4

În cazul experiențelor 1, 2 și 3, rășinile au fost în jur de 10%, iar în cazul experienței 4, a fost de cca. 15%.

catalizatori, s-a verificat acest lucru și în cazul reacțiilor de la pct. *a* și *b* prin adaos de nitrobenzen și pentaclorură de stibiu. În toate cazurile acidul clorhidric a fost introdus în prealabil în alcoolul butilic.

I. Reacții pornind de la acidul furilacrilic

1. *Adaos de nitrobenzen.* Rezultatele obținute sînt date în tab. 9 și fig. 10, de unde se vede că viteza de reacție este mai mare în primele două ore de încălzire; totuși conversia finală în cetopimelat de butil este mai mică decît în cazul cînd nu se folosește nitrobenzen. (curba I, fig. 10).

Prin mărirea cantității de acid clorhidric (tabela 9 exp. 2), fig. 10 curba III se constată că viteza de reacție crește și mai mult însă cantitatea de rășini crește de asemenea și ajunge la 25 % în comparație cu 10% rășini cînd acidul clorhidric este mai puțin (tab. 9 exp. 1).

2. *Adaos de pentaclorură de stibiu.*

În tabela 10 și fig. 11, se dau rezultatele obținute prin adăogarea de 0,0046 moli (exp. 1) și 0,023 moli (exp. 2) pentaclorură de stibiu. Se constată și în aceste cazuri o mărire a vitezei de reacție în primele două ore de încălzire. O cantitate mai mare de pentaclorură de stibiu

Tabela 9

Raportul între cetopimelatul de butil și furilacrilatul de butil în funcție de timpul de reacție și de nitrobenzenul adăugat în cazul acidului furilacrilic.

Timp de reacție	1) Acid furilacrilic 1 mol; Alcool butilic 4,75 mol; Acid clorhidric 1,4 mol; Nitrobenzen 1,5 mol				2) Acid furilacrilic 1 mol; Alcool butilic 4,75 mol; Acid clorhidric 1,9 mol; Nitrobenzen 1,5 mol			
h	Temp. °C	I. S.	BCP %	BFA %	Temp. °C	I. S.	BCP %	BFA %
0	20	—	—	—	20	—	—	—
1/2	—	—	—	—	100	373	83	17
1	105	363	73	27	106	380	90	10
1 1/2	110	378	88	12	107	385	94	6
2	112	379	89	11	112	385	94	6
2 1/2	112	379	89	11	112	387	96	4
3	116	379	89	11	—	—	—	—
3 1/2	—	—	—	—	116	388	97	3
4	127	380	90	10	—	—	—	—
4 1/2	—	—	—	—	125	387	96	4
5	132	380	90	10	—	—	—	—
5 1/2	—	—	—	—	130	388	97	3
6	134	380	90	10	—	—	—	—

In cazul exp. 1 rășinile au fost de 10 %, iar în cazul exp. 2 au fost de 25 %.

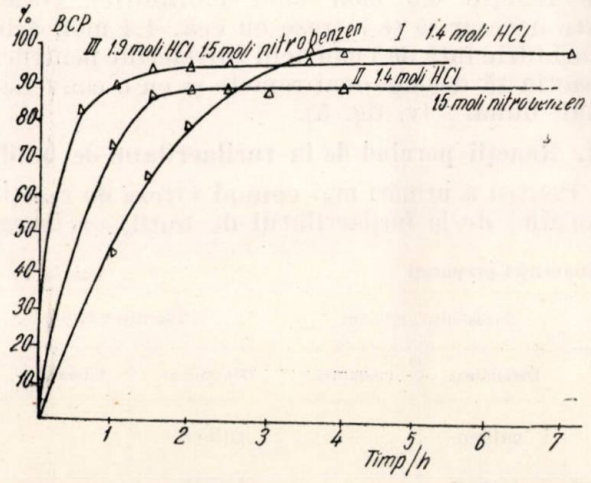


Fig. 10. Variația conținutului în cetopimelat de butil în amestecul celor doi esteri în probe luate la diferite intervale de timp.

AFA = 1 mol; alcool butilic = 4,75 moli.
Curba I exp. 1, tabela 3 1,4 moli HCl
Curba II exp. 1, tab. 9 1,4 moli HCl, 1,5 moli nitrobenzen
Curba III exp. 2, tabela 9; 1, 9 moli HCl, 1,9 moli nitrobenzen.

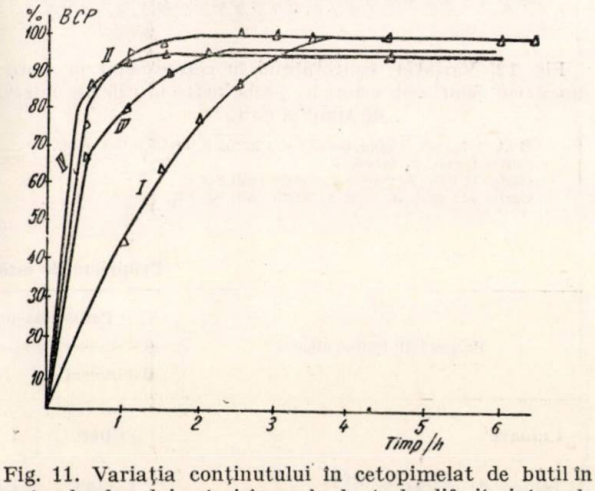


Fig. 11. Variația conținutului în cetopimelat de butil în amestecul celor doi esteri în probe luate la diferite intervale de timp.

AFA = 1 mol, alcool butilic = 4,75 moli.
Curba I exp. 1 tabela 3 1,4 moli HCl.
Curba II exp. 1 tabela 10 0,0046 moli $SbCl_5$, 1,4 moli HCl.
Curba III exp. 2 tabela 10 0,023 moli $SbCl_5$, 1,4 moli HCl.
Curba IV exp. 3, tabela 10, 0,023 moli $SbCl_5$ 1,9 moli HCl 1,5 moli nitrobenzen.

Tabela 10

Raportul între cetopimelatul de butil şi furilacrilatul de butil în funcţie de timpul de reacţie şi de pentaclorura de stibiu sau nitrobenzenul adăugat în cazul acidului furilacrilic.

Timp de reacţie	1) Acid furilacrilic 1 mol; Alcool butilic 4,75 mol; Acid clorhidric 1.4 mol; Pentaclorură de stibiu 0.046 mol				2) Acid furilacrilic 1 mol; Alcool butilic 4,75 mol; Acid clorhidric 1,4 mol; Pentaclorură de stibiu 0,023 moli				Acid furilacrilic 1 mol; Alcool butilic 4,75 mol; Acid clorhidric 1,9 mol; Pentaclorură de stibiu 0,023 mol; Nitrobenzen 1,5 mol			
h	Temp °C	I. S.	BCP %	BFA %	Temp. °C	I. S.	BCP %	BFA %	Temp °C	I. S.	BCP %	BFA %
0	20	—	—	—	20	—	—	—	20	—	—	—
1/2	96	366	76	24	100	358	67,8	32,2	100	378	88,9	11,1
1	99	387	96	4	104	370	80	20	106	383	92	8
1 1/2	104	388	97	3	108	380	90	10	107	386	95	5
2	106	389	98	2	108	387	96	4	109	386	95	5
2 1/2	—	—	—	—	108	387	96	4	112	387	96	4
3	108	391	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3 1/2	—	—	—	—	108	387	96	4	112	387	96	4
4	108	391	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4 1/2	—	—	—	—	108	387	96	4	112	387	96	4
5 1/2	—	—	—	—	108	386	95	5	112	387	96	4
6	108	391	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—

In cazul experienţei 1 răşinile au fost de cca. 10 %, iar în cazul exp. 2 şi 3, au fost de cca. 30 %.

(exp. 2), conduce la formarea unei cantităţi mai mari de răşină şi anume 30 % faţă de 10 %

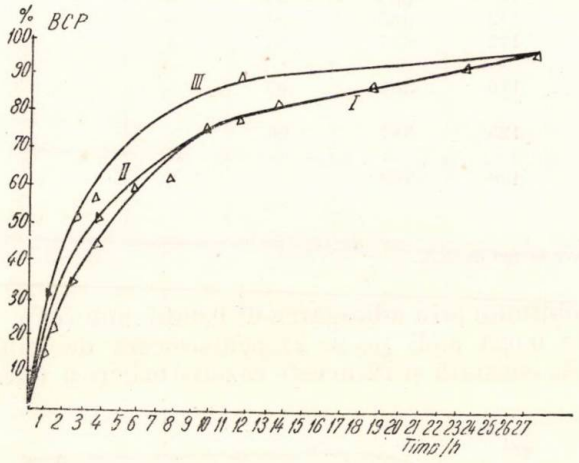


Fig. 12. Variaţia conţinutului în cetopimelat de butil în amestecul celor doi esteri în probe luate la diferite intervale de timp la 60°C.

B : A = 1 mol, alcool butilic = 4,75 moli; HCl = 1.4 moli.
Curba I exp. 2, tabela 8.
Curba II exp. 3, tabela 8, 0,0066 moli $SbCl_5$.
Curba III exp. 4, tab. 8, 0,033 moli $Sb\ Cl_5$.

răşină cînd cantitatea de pentaclorură de stibiu este de cinci ori mai mică.

3. *Adaos de nitrobenzen şi pentaclorură de stibiu.*

Din datele prezentate în tabela 10 şi fig. 11, curba IV, rezultă că viteza de reacţie este cea mai mare din toate încercările făcute, însă şi procentul de răşină este mare şi anume 30 %.

O b s e r v a ţ i e. Acidul clorhidric introdus în reacţiile specificate mai sus nu rămîne în întregime în masa de reacţie, ci se degajă treptat pe măsură ce se încălzeşte masa. În experienţele în care s-a făcut dozarea (exp. 1) tabela 3 şi exp. 1 şi 2 tab. 9) s-a constatat că după 1 1/2 ore de încălzire s-a degajat mai mult de jumătate din acidul clorhidric introdus (din 1, 4 moli şi din 1,9 moli au rămas în masa de reacţie 0,6 moli acid clorhidric). Totuşi este necesar să se lucreze cu cca. 1,4 moli acid clorhidric faţă de 1 mol acid furilacrilic pentruca reacţia să decurgă mai repede şi cu o conversie mai bună. (v. fig. 5).

II. Reacţii pornind de la furilacrilatul de butil

Pentru a urmări mai comod viteza de reacţie pornind de la furilacrilatul de butil, s-a lucrat

Proprietăţile esterilor furilacrilici preparaţi *Tabela 11*

Proprietăţi fizico-chimice	Furilacrilat-*n*-butil		Furilacrilat-2-etil-hexil		Furilacrilat-*n*-octil	
	Determinat	Literatură	Determinat	Literatură	Determinat	Literatură
Culoare	galben	—	galben	—	galben	—
Indice de refracţie n_D^{20}	1,5343	1,5336 (20)	1,5161	—	1,5150	—
Densitatea la 20°C	1,0520	1,0482 (21)	0,992	—	—	—
Punct de fierbere°C	P. f_{15} = 149—150	P. f_3 = 117—118 (20) P. f_5 = 121 (21)	P. f_{15} = 184—185	—	P. f_{15} = 190—192	—

Proprietățile diesterilor cetopimelici preparați *Tabela 12*

Proprietăți fizico-chimice	Dibutil-γ-cetopimelat		Di-2-etil-hexil γ-cetopimelat		Di-*n*-octil-γ-cetopimelat	
	Determinat	Literatură	Determinat	Literatură	Determinat	Literatură
Greutate moleculară	—	286	—	396	—	396
Culoare	galben-deschis	—	galben-deschis	—	galben-deschis	—
Punct de topire °C	—	—	—	—	29—31	—
Punct de congelare °C	—9	—	—52,5	—	—	—
Punct de inflamabilitate °C (cu aparatul Marcusson)	196	—	224	—	244	—
Indice de refracție cu refractometrul Abbé la t 17,4 °C	1,4462	1,4462 (4)	—	—	—	—
la t 20,0 °C	1,4450	1,4448 (3)	1,4539	$n_D^{25} = 1{,}451$ (23)	—	—
la t 30,0 °C	1,4415	—	—	—	1,4509	—
Densitate 20,0 °C	1,0208	1,0179 (3)	0,9642	$d^{25} = 0{,}9633$ (23)	—	—
la t 30,0 °C	1,0139	—	0,9607	—	—	—
la t 35,0 °C	—	—	—	—	0,9531	—
la t 50,0 °C	0,9970	—	0,9446	—	0,9410	—
la t 70,0 °C	0,9822	—	0,9334	—	0,9290	—
Viscozitate c. poises 20,0 °C	12,6	—	30,8	—	—	—
la t 30,0 °C	8,89	—	19,3	—	—	—
la t 35,0 °C	—	—	—	—	15,77	—
la t 50,0 °C	5,1	—	9,33	—	10,76	—
la t 70,0 °C	3,5	—	5,71	—	6,17	—
Puncte de fierbere °C la p 20 mm Hg	215	216 (3)	—	—	—	—
la p 10 „ „	204	—	—	—	—	—
la p 1,5 „ „	—	156 (4)	—	—	—	
la p 0,8 „ „	—	—	225	—	—	—
la p 0,6 „ „	—	—	—	—	230	—
la p 0,1 „ „	—	—	210	—	—	—

la temperatură mai joasă și anume la 60°C; în acest caz amestecul de reacție este omogen, spre deosebire de cazul cînd se lucrează cu acidul furilacrilic care se dizolvă greu la această temperatură.

Din datele prezentate în tabela 8 (exp. 3 și 4) și fig. 12 se observă că pentaclorura de stibiu are o influență favorabilă asupra conversiei furilacrilatului de butil în cetopimelat de butil atunci cînd este adăugată în cantități mai mici (0,0066 moli pentaclorură de stibiu, față de 1 mol furilacrilat de butil).

Cînd procentul de pentaclorură de stibiu crește se produce o cantitate mai mare de rășini și anume 15% față de 10% rășină cum rezultă din exp. 3 tab. 8; tot în acest caz apar în primele 2 ore de încălzire *produși ce conțin urme de clor* (identificați prin metoda Beilstein). Continuînd încălzirea nu se mai identifică clorul în produsele rezultate. În toate celelalte reacții executate în diferitele condiții arătate în tabele nu s-a mai identificat clor în produsele de reacție, exceptînd cazul folosirii clorurei de sulfuril în cantitate mai mare de 0,15 moli față de 1 mol acid furilacrilic.

Bibliografie

[1] *Gavăt I., Glineschi P.*: Revista de Chimie ASIT, Oct. pag. 516 (1955)

[2] *Cicibabin A. E.*: C. A. 26, 3778 (1932), Congr. Chim. Ind. Compt. rend. 11, 562 (1932).

[3] *Likhosherstov M. V., Zeberg E. F., Karitskaya, I. V.*: J. Obscei Himii, 20, 635—9 (1950).

[4] *Scipioni A.*: Ann. Chim. (Roma), 42, 53—61 (1951): C. A. 1953—1605.

[5] *Emerson W. S.*, și *Longley R. I.*: Org. Syntheses, 33 pag. 25.

[6] *Marckwald W.*: B. 20 (1887), 2812; B. 21, 1398 (1888).

[7] *Volhard J.*: Ann. 253, 235 (1889).

[8] *Dunlop A. P., Peters F. N.*: The Furans, p. 120, Reinhold 1953 New-York.

[9] Idem, pag. 646 (Leger și Hibbert, Can. J. Research, 16 B, 68 (1938).

[10] Idem, pag. 653.

[11] *Thiele J.* și *Landers H.*: Ann. 369, 300 (1909).

[12] *Grundmann C.* și *Ruske W.*: Chemische Berichte 86, 8, 939 (1953)

[13] *Kanao*: J. Pharm. Soc. Japan, 550, 1019 (1927); C. A. 22, 1588 (1938).

[14] a) *Kucherov V. F.*: J. Obscei Him. XX (1950), Nr. 10, 1885—1889;
b) *Ușakov M. I.* și *Kucherov V. F.*: J. Obscei Him. 14, 1080 (1944); C. A. 1946 — 7185;
c) *Kucherov V. F.*: Sbornik Statei Obscei Him. Acad. Nauk URSS, 1,686 — 6; Chem. Abstr. 1955—999.

[15] *Ponomorev A. A.* și *Zelenkova V. V.*: Uspehii Himii (1951), 5, 589.

[16] *Pummerer R., Guyot* și *Birkhoter.*: Ber. 68, 480 (1935)

[17] *Pummerer R., Gump W.*: Ber. 56, 999 (1923).

[18] *Dunlop A. P., Peters F. N.*: The Furans, 647, Reinhold 1953, New-York.

[19] *Gilman H.* și *Brown R. E.*: Yowa State College, Journal Science 4, 355—58 (1930); C. 1931, II, 2324.

[20] *Wienhaus H.* și *Lombardi H.*; Ber. Schimmel, 1929, Jubil. Ausg. 223—32, C. 1930, I, 229.

[21] *Gilman H.* și *Wright C. F.*: Yowa State College, J. Science, 3, 109—12 (1929), C. 1930, II, 1077.

[22] *Hochihomo J. Imoto M.*: J. Soc. Chem. Ind. Japan 45, 404—6 (1942).; C. A. 1950—8 859.

[23] *Garreth M. R.*: P. am. 2.665.305, ian. 5, 1954, C. A. 1955—3681.

USCĂTOR DE CLORURĂ DE POLIVINIL IN STRAT FLUIDIZAT

Ing. L. ESAYAN

Problema uscării cu aer cald în tehnica industrială nu a făcut pînă în ultimul timp progrese substanțiale. Dificultatea principală a rămas realizarea unui contact cît mai intim între solid și aer, în vederea micșorării volumului instalațiilor, a măririi randamentului de uscare și a evitării supraîncălzirilor.

In aparență, fluidizarea se impune ca procedeul cel mai indicat pentru rezolvarea acestor dificultăți. Literatura de specialitate menționează între aplicațiile fluidizării și uscarea. Totuși, nu s-a găsit decît un singur articol în care se arată rezolvarea unui caz concret și anume uscarea unui material termostabil cu 2% umiditate inițială. Clorura de polivinil (CPV), fabricată prin procedeul polimerizării în emulsie, conține la ieșirea sa din centrifugă 50 — 60% apă și părea din cauza aceasta cu totul contraindicată pentru fluidizare. S-a constatat însă că nu cantitatea de apă ca atare, ci felul în care ea este reținută de materialul solid, decide comportarea acestuia în procesul de fluidizare. Un alt inconvenient îl constituia și faptul că CPV este termolabilă. O parte din aceste dificultăți au fost rezolvate prin cercetarea în laborator, iar restul în fază pilot. Rezultatele obținute au îndreptățit conducerea Uzinei ICECHIM să adopte tipul de uscător cu mers discontinuu pentru o producție de 6 000 kg CPV umed lunar.

Lucrările de laborator

Cercetarea de laborator a avut drept scop să rezolve următoarele chestiuni :

1. Pregătirea materialului pentru fluidizare.
2. Tipul de aparat : cu sau fără sită, cilindric sau conic, etc.
3. Inălțimea de strat minimă necesară pentru ca aerul să iasă din uscător saturat la temperatura de intrare dată și la viteza de fluidizare optimă (timpul de contact).
4. Durata uscării.
5. In ipoteza unui mers continuu, modul de încărcare și de descărcare al materialului.

Incercările au fost făcute într-un aparat cilindro-conic de sticlă, fără sită, cu manta de apă caldă și ciclon pentru separarea prafului antrenat. Aerul furnizat de un suflător de laborator era încălzit într-un termostat la 80°C și introdus în aparat sub masa de pulbere. Această pulbere era preparată prin sfărîmarea bulgărilor proveniți de la centrifugă și cernerea materialului rezultat printr-o sită de oțel V2A de 2 mm θ. Viteza de fluidizare era de 20 cm/s și temperatura în strat de 30°C. Cinci termocuple de cupru-constantan conexate la un dispozitiv de măsurare cu punte de compensație și punct rece în ghiață permiteau măsurarea temperaturii aerului cald în conducta de admisie, a temperaturii stratului fluidizat, a temperaturii aerului la ieșirea din strat și a temperaturii aerului la ieșirea din ciclon (în acest loc erau plasate două termocuple, unul umed și celălalt uscat pentru determinarea umidității aerului).

Pornind de la datele obținute în laborator, experimentarea în pilot a permis punerea la punct a două aparate :

1. Uscător pilot cu mers continuu, cu o capacitate de 10 kg CPV umed.
2. Uscător pilot cu mers discontinuu, cu o capacitate de 30 kg CPV umed.

Uscătorul continuu

Schema procesului tehnologic se poate urmări pe fig.1 Aerul este împins de sulflanta *S* prin încălzitorul electric *I* și intră în uscător

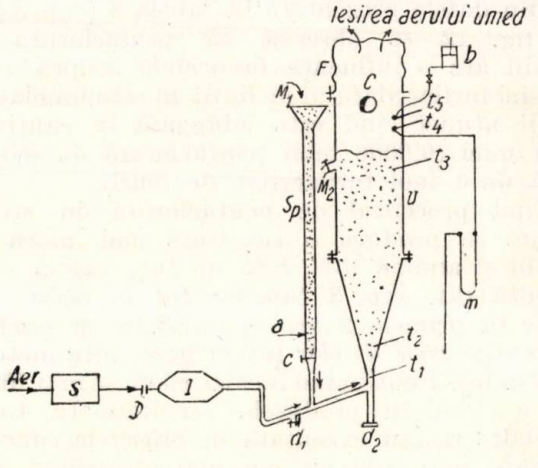


Fig. 1

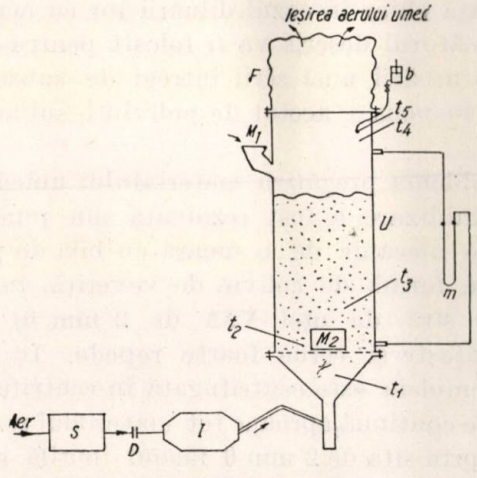
S—suflanta; *D* – diafragma pentru debit; *I* — încălzitor electric; *U* — uscutorul propriu zis; M_1 — încărcarea materialului umed; M_2—descărcarea materialului uscat; *F*—filtru-sac; d_1, d_2—descărcări de particule mari; *c*—clapetă; *C*—ciclon; S_p—conductă de coborîre; *a*—aerare; t_i—termometre; *m*—manometru diferențial.

după ce a antrenat pulberea de alimentare care cade din conducta de coborîre *Sp*. Aerul umed iese fie prin ciclonul *C*, fie prin filtrul-sac *F*. Aparatul este de oțel V2A, izolat termic cu vată de sticlă. Ciclonul este prevăzut cu conductă de întoarcere aerată. In acest aparat

s-a lucrat continuu în ceea ce privește încărcarea și descărcarea însă încercările la cald au fost făcute în regim discontinuu cu aer de 200°C. In timpul uscării, temperatura în stratul de pulbere s-a menținut aproape tot timpul la 50 ... 55°C. Mai precis, uscarea are loc la această temperatură circa 90% din timpul total de uscare, pentru ca ulterior temperatura să crească gradat, concomitent cu indicarea nesaturării la cele două termometre de la ieșirea din aparat. Continuarea uscării timp de o jumătate de oră în acest regim este suficientă pentru perfectarea uscării pînă la o umiditate finală sub 0,2%. Nu s-a insistat prea mult asupra acestui aparat, din motivele care vor fi expuse mai jos. Totuși sînt prevăzute pentru viitor o serie de experiențe pentru mărirea capacității acestui uscător.

Uscătorul discontinuu

Dacă se ia în considerare faptul că procesul de uscare comportă o singură fază și că în cazul de față durata acestei faze este disproporționat de mare față de timpul necesar pentru încărcarea și descărcarea materialului, este logic ca un aparat cu mers discontinuu să fie mai avantajos dacă este mai simplu în funcționare. Intr-adevăr, aparatul construit pe această bază a dat cele mai bune rezultate și constituie tipul adoptat pentru producția Uzinei ICECHIM.



Fig, 2

S—suflanta; *D*—diafragmă pentru debit; *I*—încălzitor electric; *U*—uscătorul propriu zis; M_1 — încărcarea materialului umed; M_2—descărcarea materialului uscat; *F*—filtru-sac; *b*—vas Mariotte; *g*—placă perforată.

Uscătorul este redat în fig. 2. Fluidizarea are loc într-un cilindru de oțel V2A de θ = 0,27 m și H_{total} = 3 m, prevăzut cu o placă de aluminiu perforată cu găuri de 1 mm θ la 5 mm distanță între ele. O gură de descărcare și un filtru-sac completează aparatul. In tabela 1 sînt redate rezultatele obținute în două uscări efectuate în acest aparat.

Tabela 1

		Uscarea nr. 1	Uscarea nr. 2
1	Încărcătura	30 kg CPV umed ≈ 60 l	31 kg ≈ 62 l
2	Umiditatea inițială a CPV	60,5 %	58 %
3	Temperatura de intrare a aerului în aparat	100°C (±2°C)	100°C (±2°C)
4	Temperatura în stratul de pulbere :		
	— la 2 cm deasupra plăcii perforate	33...34°	33...24°C
	— la 15 cm deasupra plăcii perforate	33...34°C	33...34°C
	— la ieșirea din strat	32...33°C	32...33°C
	(Aceste temperaturi se mențin timp de 94 % din durata totală de uscare)		
5	Temperatura finală la 15 cm deasupra plăcii perforate :	80°C	80°C
6	Pierderea de presiune totală în aparat (încălzitor, uscător și filtru	10—12 cm Hg	13 cm Hg
7	Pierderea de presiune în stratul fluidizat	3 cm Hg	3,1 cm Hg
8	Debit de aer la 25...30°C	80 m³/h = 96 kg/h	80 m³/h = 96 kg/h
9	Timp de uscare la 34°C (viteză de uscare constantă)	7 h 34′	7 h 20′
10	Timp de uscare de la 34...80°C (după depășirea temperaturii critice)	35′	28′
11	Timp teoretic (uscare isentalpică) după diagrama I_x	7 h 10′	7 h 12′
12	(Timp real/timp teoretic) × 100	90	92,5
13	Umiditatea finală a pulberii	0,2 %	0,15 %
14	Caracteristicile încălzitorului electric	380 V × 3 A	
15	Caracteristicile suflantelor (2 buc)	2 × 380 V × 5 A	
16	Consumul de energie electrică pentru căldură	9,1 kWh	
17	Consumul de energie electrică pentru suflante ($2\sqrt{3}VI\cos\varphi \times \theta$)	34 kWh	
18	Costul total al uscării	28 lei	
19	Costul uscării raportat la 1 kg CPV uscat	2,3 lei/kg CPV uscat	
20	Costul uscării raportat la 1 kg CPV uscat calculat în ipoteza încălzirii cu abur	1,8 lei/kg CPV uscat	

Concluzii

1. Timpul de uscare este aproape cel teoretic. In cazul unui aparat izolat mai bine, randamentul uscării — definit ca mai sus (pct.12) — se va apropia și mai mult de 100%. Aceasta înseamnă că se întrebuințează aproape întreaga căldură conținută în aerul cald.

2. Uscarea se efectuează practic tot timpul la 34°C. Din cauza proprietăților stratului fluidizat, temperatura este aceeași în toată

masa materialului. Rezultă că nu există puncte de supraîncălzire ca la celelalte uscătoare. Materialul nu suferă deci degradări, produsul uscat rezultat trebuind să conducă la un produs finit de calitate superioară.

3. Volumul aparatului este foarte mic, uscarea efectuîndu-se într-un strat dens, spre deosebire de uscarea pneumatică care cere volume foarte mari.

4. Aparatul este simplu, fără piese mobile sau dispozitive speciale.

5. Materialul de construcţie nu este din import.

6. Dimensiunile sînt moderate în ceea ce priveşte înălţimea aparatului propriu-zis, iar suprafaţa ocupată de aparatura anexă (încălzitor şi suflantă) este redusă. Pilotul descris are 3 m înălţime şi aparatul industrial, pentru 6 000 kg CPV umed pe lună va avea aproximativ aceeaşi înălţime, creşterea capacităţii făcîndu-se prin mărirea diametrului. O mărire a diametrului de n ori atrage după sine o mărire a capacităţii de n^2 ori.

7. Dacă aparatul este încălzit prin pereţi cu condensat, apa caldă rezultată de la condensarea aburilor, se poate recupera căldura acestei ape, care în mod uzual, este pierdută, micşorîndu-se în acelaşi timp şi durata uscării. Dacă se cunosc pierderile de căldură ale aparatului se poate calcula exact timpul de uscare, în ipoteza unei uscări supraisentalpice.

8. Mod de operare simplu, încărcarea şi descărcarea cerînd prezenţa unui singur om care nu are de efectuat nici o operaţie în timpul uscării.

9. Costul uscării, de circa 1,80 lei/kg CPV uscat este de cîteva ori mai mic decît cel actual.

10. Costul aparatului este redus, iar spaţiul necesar foarte mic.

11. S-a arătat că uscarea se efectuează cu aer la 100°C. Există însă toate motivele ca să se presupună că se va putea urca temperatura aerului şi la aparatul discontinuu, pînă la 200°C. În acest caz, timpul de uscare ar fi redus la aproape o treime. Cu alte cuvinte, un aparat cu un diametru de 0,85 m şi o înălţime de strat de 2 m (în stare expandată) ar usca 300 kg CPV umed în 2,5 ore. Această cifră pare ireală faţă de cele 3 — 4 zile necesare actualmente pentru uscarea în uscătoarele cameră.

In etapele următoare de lucru urmează să se atace problema încălzirii aerului direct cu gaze de ardere, fără a mai întrebuinţa aburul (uscătorul industrial are încălzirea aerului cu abur). Noi am propus această încălzire tot în strat fluidizat, într-un schimbător de căldură special, sau, mai bine, chiar în uscător. In acest caz, uscătorul ar fi de tipul etajat (cu mai multe strate fluidizate suprapus). Această perfecţionare ar permite să se scadă şi mai mult costul uscării, trecînd direct de la căldura conţinută în combustibil, la căldura necesară pentru uscare. Uscarea directă cu gaze de ardere nu este posibilă din cauza marei umidităţi a acestora şi din cauza inconvenientului unui contact direct al materialului cu aceste gaze. Umiditatea gazelor de ardere se menţine ridicată chiar în cazul diluării lor cu aer rece.

Uscătorul descris va fi folosit pentru încercarea uscării unei serii întregi de substanţe: CPV suspensie, acetat de polivinil, sulfatiazol, etc.

Problema pregătirii materialului umed pentru fluidizare a fost rezolvată din punct de vedere mecanic de o moară cu bile de porţelan (în formă de colivie de veveriţă, învelită într-o sită de oţel V2A de 2 mm θ) care mărunţeşte şi cerne foarte repede. In cazul cînd emulsia este centrifugată în centrifuga cu raclare continuă, aproape tot materialul rezultat trece prin sita de 2 mm θ făcînd inutilă moara şi operaţia corespunzătoare.

Lucrările de cercetare au fost efectuate de un colectiv de cercetători format din: ing. **L. Esayan**, ing. **Mariana Esayan**, ing. **I. Ciolan**, ing. **Cornelia Florea-Balaban**, chim. **Ştefan Vasile** şi ing. **C. Craiu**.

CERCETĂRI IN DOMENIUL RĂȘINILOR EPOXI

Ing. TONI ȘULIMSON

La început, produșii macromoleculari se întrebuințau în special pentru înlocuirea produselor naturale ca : șelac, colofoniu, lemn, piele, ș.a.

Cu timpul însă, s-a dovedit că pot înlocui metale colorate și grele, hîrtia, mătasea și multe alte materiale.

Produșii macromoleculari au devenit azi nu numai înlocuitori, dar au ajuns și materiale neînlocuibile în cele mai diferite ramuri ale tehnicii și bunurilor de larg consum.

In ultimii ani, în literatură au apărut comunicări în ceea ce privește întrebuințarea pe scară industrială, în unele țări a unui nou tip de rășină, așa-numita rășină „epoxi".

Rășina „epoxi" reprezintă produsul condensării între o substanță cu gruparea epoxi ($-CH-CH_2$, cu O) și diferiți difenoli. Ea are posibilitatea, prin adăugare de așa-zișii „întăritori" de a trece în stare infuzibilă și insolubilă, fără degajare de produse secundare, pentru care se deosebește în mod avantajos de rășinile fenol-formaldehide și uree-formaldehide.

Se observă la rășina epoxi proprietăți dielectrice înalte, o adeziune minunată pentru metale, porțelan, sticlă, o rezistență chimică și termică înaltă.

Aceste proprietăți fac ca rășina epoxi să fie un material prețios pentru industria electrotehnică, a lacurilor, a cleiurilor și a altor ramuri industriale.

Cu toate acestea, din literatură nu se cunoaște influența structurii rășinilor asupra proprietăților lor.

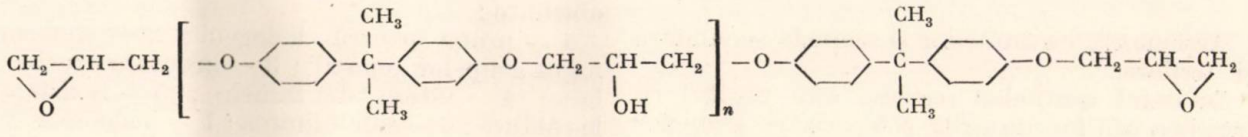
Sinteza și studiul proprietăților unor noi tipuri de rășini „epoxi" reprezintă un interes atît teoretic, cît și practic.

Scopul lucrării de față a fost obținerea de noi tipuri de rășini „epoxi", studiind influența structurii diferiților difenoli asupra proprietăților rășinii.

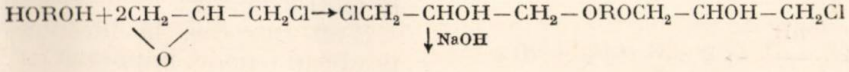
Primele încercări de sinteză a rășinii „epoxi" pe scară industrială, s-au făcut în anul 1927 în S.U.A., întrebuințîndu-se ca materii prime epiclorhidrina și difenolpropanul. Drept catalizator s-a întrebuințat acidul sulfuric. Rășinile obținute neîntărindu-se bine, nu au putut găsi întrebuințare tehnică.

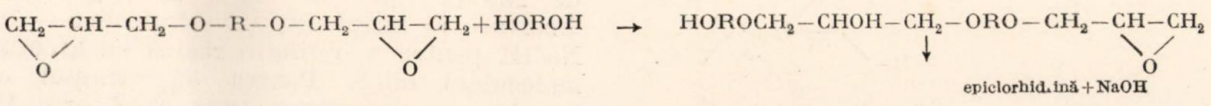
O îmbunătățire simțitoare s-a adus prin descoperirea reacției în mediu bazic, cînd grupările etilenoxide se păstrează în cantități suficiente pentru a intra mai departe în reacție.

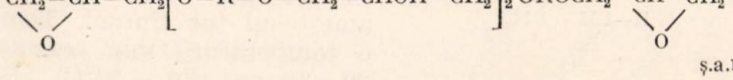
Să presupunem că produsul de condensare are următoarea structură :



Mecanismul de reacție presupunîndu-se a fi următorul :







ș.a.m.d.

Pe scară industrială se întrebuinţează şi rezorcina. Reacţia cu rezorcină decurge mult mai energic, în comparaţie cu difenolii. Răşini solide s-au obţinut şi din melanină cu epiclorhidrină.

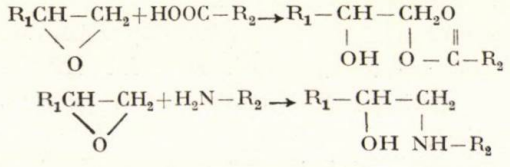
In ultimii ani, din literatură se cunosc şi răşini din hidrazide sau sulfonamide cu epiclorhidrină.

Prin acţiunea Na_2S asupra epiclorhidrinei se obţine un produs elastic.

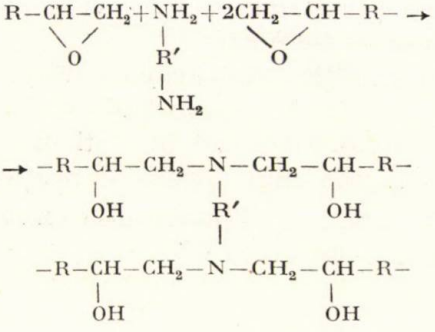
Descoperirea care a deschis mari perspective răşinilor „epoxi" a fost următoarea: Răşinile lichide sau solide, trec în materii infuzibile, prin adăugare de anumiţi „întăritori".

In calitate de agenţi întăritori se întrebuinţează anhidridele acizilor organici polibazici, astfel acizii oxalic, fosforic, ş.a. In aceeaşi măsură corespund şi aminele, amidele.

In procesul de întărire are loc reacţia de adiţie:

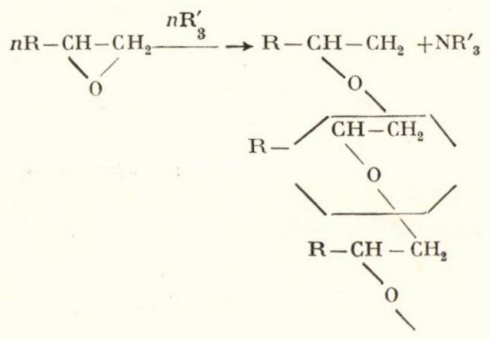


Acidul monobazic sau amina primară nu formează legături transversale, acestea formîndu-se numai cu cîteva grupe amine primare şi secundare, de exemplu:



Acţionează ca întăritor şi aminele secundare şi terţiare.

In cazul aminelor terţiare, este posibil că întărirea are loc datorită polimerizării grupelor „epoxi", iar întăritorul adăugat are acţiune catalitică. De exemplu:



Astfel trietilamina este un bun întăritor.

Este de subliniat faptul că în procesul de întărire a răşinilor „epoxi", nu se elimină nici un fel de produse volatile. Procesul de producţie este mult simplificat, dat fiind că la prelucrare sînt necesare presiuni foarte mici. Contracţiilor foarte neînsemnate le corespund tensiuni interne foarte mici.

Răşinile „epoxi" îmbătrînesc foarte greu şi au o rezistenţă chimică deosebită.

Vom arăta în linii foarte mari cîteva din întrebuinţări:

1. *Stabilizarea răşinilor policlorvinilice.* Este necesară o răşină cu greutate moleculară mică, unde concentraţia grupelor epoxi este mai mare.

2. *Stratificate.* Au găsit această întrebuinţare datorită adeziunii foarte bune pentru cele mai diferite materiale, cît şi pentru flexibilitatea lor şi rezistenţa bună la încovoiere.

Ca exemplu de compoziţie stratificată putem da plasticul stratificat pe bază de răşini epoxi şi ţesătură de sticlă, în prezenţa plastificatorului eteralil-glicid. Ca rezistenţă, acest plastic nu este în urma aluminiului şi chiar a oţelului de construcţii.

3. *Adeziv pentru lipire,* în special a metalului cu metal, înlocuind niturile şi sudura, formînd o legătură uneori chiar superioară acestora.

4. *Răşini turnate,* cu sau fără umplutură.

Sinteza

In scopul studierii influenţei structurii răşinilor „epoxi" asupra proprietăţilor lor, au fost studiate noi răşini din clasa fenolului. Pentru obţinerea acestor răşini s-au sintetizat următoarele produse:

diclorhidrin-glicerină, epiclorhidrină, 4,4′dioxidifenildimetilmetan, 4,4′ dioxidifenil, β,β dioxidinaftolmetan, β,β dinaftol.

Din produsele arătate au fost obţinute răşini cu 2 şi 4 moli de epiclorhidrină.

S-a făcut următorul studiu al răşinilor obţinute:

1 — proba pentru halogeni; 2 — determinarea grupelor „epoxi"; 3 — greutatea moleculară; 4 — viteza de întărire; 5 — rezistenţa la căldură; 6 — solubilitatea; 7 — încleierea metalelor, cu determinarea rezistenţelor.

Sinteza răşinilor. Sinteza răşinilor s-a făcut în felul următor:

S-au introdus la început epiclorhidrina şi produsul fenolic, împreună cu 1/4 din cantitatea de NaOH conc. 5 — 10% necesară pentru dizolvare. Se întrebuinţează soluţie de 5 — 10% NaOH pentru a obţine o răşină cu greutatea moleculară mică. Pentru 5% timpul este 9 — 10 ore, iar pentru 10%, 5—6 ore. Apoi s-a adăugat restul prin picurare, agitîndu-se amestecul tot timpul. Temperatura 70°C. La o temperatură mai scăzută, reacţia durează 20—30 ore (20 — 25°C), la 70° se reduce la

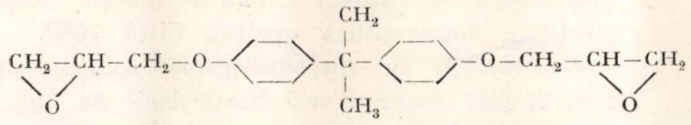
5—6 ore. *p*H-ul se verifică tot timpul reacției (cu fenolftaleină). După adăugarea întregei cantități de NaOH se continuă agitarea și încălzirea încă 30 minute. Rășina obținută, de culoare albă, se spală cu apă caldă prin agitare pînă la proba negativă pentru clor cu $AgNO_3$.

După spălare, rășina se usucă în etuvă, mai întîi la o temperatură mai scăzută, apoi la 100 ... 120°C, timp de 5 ore.

Pentru purificare, rășina a fost reprecipitată cu apă din soluția în acetonă.

Cu produsele arătate mai sus s-au obținut următoarele rășini :

1. Cu difenilolpropan $\left(\text{raport}\ \frac{2\ \text{epiclor.}}{1\ \text{difen. pr.}}\right)$, o rășină apropiată după greutatea moleculară de un eter diglicid al difenilolpropanului :



2. Cu difenilol (2/1 : 4/1 epicl/difenilol).

Numai în cazul unui exces de epiclorhidrină se obține o rășină cu greutate moleculară apropiată de dieter. În cazul raportului 2/1, se obține o rășină care are și o parte insolubilă în acetonă, dioxan, fenol și căreia nu i se poate determina greutatea moleculară.

3. Cu dinaftolmetanul și dinaftolul se obțin rășini solubile, cu raportul 2/1 și 4/1. În cazul raportului 4/1 *E/N* rășina are greutate moleculară apropiată de dieter 395 ; 370, — iar în aceea cu exces de *E* — are greutate moleculară : 520 ; 560.

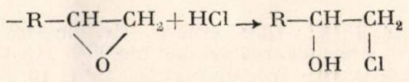
4. S-au mai sintetizat rășini cu etilenglicol. Pentru raportul 2/1 *E/EG* nu se obține rășină, nici după 25 ore, probabil are loc saponificarea epiclorhidrinei.

În exces 4/1 întrebuințînd NaOH solid, se obține o rășină infuzibilă și insolubilă.

Presupunem că se formează un produs tridimensional, ca în cazul schemei arătate la aminele terțiare.

1. *Proba pentru halogeni.* S-a făcut proba calitativă după Beilstein, rezultatul fiind negativ adică nu a rămas epiclorhidrină nereacționată.

2. *Determinarea grupelor „epoxi".* Determinarea cantitativă a grupelor „epoxi" s-a bazat pe reacția de adiție a HCl :



Pentru aceasta s-a folosit un solvent organic — acetona — deoarece rășina este insolubilă în apă. Acetona a fost foarte bine purificată.

Astfel obținem procentul de oxigen din grupele „epoxi" adică procentul de grupe „epoxi".

Pentru verificarea metodicei, s-a determinat procentul de oxigen din epiclorhidrina pură, cu ajutorul indicelui de refracție $N_D^{19} = 1{,}4380$, obținîndu-se rezultate bune, eroarea fiind de 2%.

Pentru rășinile obținute, procentul de grupe epoxi se arată în tabela 1.

Tabela 1

Dinaftolmetan	Dinaftol	Difenol	Difenolpropan
8 % *) 11 % **)	22 % *) 31 % **)	41 %	54,40 %

*) Cu 4 moli epiclorhidrină.
**) Cu 2 moli epiclorhidrină.

3. *Determinarea greutății moleculare.* Greutatea moleculară a rășinilor obținute s-a determinat prin metoda crioscopică.

Drept solvent s-a folosit fenolul, care a fost distilat proaspăt.

Greutățile moleculare ale rășinilor s-au apropiat de cele ale dieterilor.

4. *Experiențe de întărire.* În prealabil s-a determinat temperatura de topire a rășinilor. Rezultatele sînt date în tabela 2.

Tabela 2

Difenol-propan	Difenilol	Dinaftol-metan	Dinaftol-metan *)	Dinaftol	Dinaftol**
42...43°	154°	172...173°	115°	59...60°	86...87°

*) cu 2 moli epiclorhidrină. **) cu 4moli epiclorhidrină.

Pentru întărire s-a folosit hexametilendiamina cu punct de topire 41°C.

Întărirea s-a făcut pe o placă metalică, menținîndu-se temperatura constantă cu ajutorul a 5 reostate.

Într-un mojar s-a preparat amestecul de rășini cu întăritor, iar apoi, în porții de 0,05—0,1 g s-au așezat pe plită, care în prealabil a

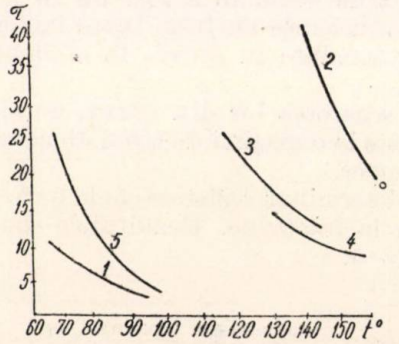


Fig. 1. Viteza de întărire a rășinilor „epoxi".
1. rășină din difenolpropan *2.* rășină din dinaftolmetan *3.* rășină din dinaftolmetan cu exces *E*. *4* rășină din dinaftol *5* rășină din dinaftol cu exces *E*

fost încălzită la o temperatură anumită. Cu ajutorul unui ac metalic se stabilește sfîrșitul întăririi.

Viteza de întărire este reprezentată în fig. 1.

5. *Rezistența la căldură a rășinilor întărite.* Rășinile au fost întărite în păhărele de următoarele dimensiuni: diametrul 8 mm, înălțimea 15 mm.

Determinările s-au făcut la un aparat pentru încercarea durității, fiind modificat cu cele necesare. Ca rezistență la căldură s-a considerat temperatura la care acul a intrat în păhărelul cu proba, la o adîncime de 0,5 mm, forța de aplicare fiind 400 g.

Rezistențele obținute sînt arătate în tabela 3. Întăritor = hexametilendiamină.

Tabela 3

Difenilol-propan	Difenilol *)	Dinaftol-metan *)	Dinaftol-metan **)	Dinaftol *)	Dinaftol **)
130°	165°	110°	126°	102°	134°

*) Cu 4 moli epiclorhidrină.
**) Cu 2 moli epiclorhidrină

6. *Solubilitatea rășinilor întărite.* S-a determinat solubilitatea probelor întărite după încercarea rezistenței lor la căldură. Solventul folosit a fost acetona, iar determinarea s-a făcut cantitativ, timpul fiind 1 oră cu proba bine mojarată. Rezultatele se pot vedea în tabela 4, (este indicată partea solubilă).

Tabela 4

Dinaftolmetan 4 moli *E*	Dinaftolmetan 2 moli *E*	Dinaftol 2 moli *E*	Dinaftol 4 moli *E*
54,5 %	32 %	56,5 %	24,5 %

*) Probele din difenilolpropan și difenilol sînt insolubile

7. *Experiențe de încleiere a metalelor.* S-au făcut încercări de verificare a adeziunii acestor rășini față de metale, determinîndu-se rezistența lipiturii. S-au încleiat plăcuțe din oțel inoxidabil de dimensiuni 120 × 10 mm, grosimea 1 — 2 mm. Plăcuțele și rășina amestecată cu întăritor, înainte de contact, au fost încălzite. Suprafața de încleiere a fost de 10 × 10 mm. Plăcuțele încleiate au fost fixate într-un mecanism și introduse în etuvă, la regimul stabilit anterior.

După scoaterea lor din etuvă, au fost răcite și încercate la o mașină de tipul dinamometrului lui Schopper.

S-au determinat rezistențele la forfecare prin solicitări la fracțiune. Rezultatele sînt arătate în tabela 5.

Tabela 5

Difenilolpropan	Dinaftolmetan 2 moli *E*	Dinaftolmetan 4 moli *E*	Dinaftol 2 moli *E*
190—200 kg/cm²	45—50 kg/cm²	67—70 kg/cm²	95—100 kg/cm²

Cu difenilol nu s-a putut încleia, iar cu dinaftolmetan cu exces de epiclorhidrină dă rezultate slabe, sub 15 kg/cm².

Concluziile ce rezultă din lucrare sînt următoarele:

1. Din glicol, difenol, dinaftolmetan și dinaftol, se pot obține noi rășini epoxi.

2. Condensarea produselor arătate mai sus cu epiclorhidrina, în prezența NaOH, duc la formarea de noi rășini termoplastice, care se întăresc prin adăugare de agenți de întărire, cu excepția glicolului, care chiar cu NaOH solid dă un polimer cu structură tridimensională.

3. La raportul 4/1, epiclorhidrină față de reactanții indicați, se obțin rășini epoxi apropiate de tipul eterilor diglicizi, iar cu scăderea acestui raport, gradul de polimerizare crește.

La 30 ... 35°C, reacția are loc încet, iar cu creșterea temperaturii, viteza de reacție crește simțitor, temperatura optimă fiind 70°C.

4. Reacția cu întrebuințarea soluției de 5% NaOH decurge mai încet decît cu 10%, dar este posibil de obținut produși cu greutăți moleculare mici.

5. Conținutul grupelor epoxi este mai mare pentru rășinile fenolice decît pentru cele naftolice.

6. Temperatura de topire a rășinilor obținute este mai mare de 100°, cu excepția rășinilor obținute din difenolpropan și dinaftol.

7. Toate rășinile obținute trec în rășini tridimensionale (chiar pentru cele cu un conținut de grupe epoxi mai mic de 50 %). Este posibil că rășinile conțin un amestec de produși, existînd și molecule cu două grupe „epoxi".

8. Viteza de întărire crește cu ridicarea temperaturii de întărire și creșterea procentului de grupe „epoxi" în rășină.

9. Rezistența la căldură a variat între 100 ... 165°C. O rezistență foarte mare are rășina din difenilol.

10. Solubilitatea rășinilor întărite crește de la fenoli la naftoli.

11. Încleieri bune s-au obținut cu rășini din difenilolpropan și dinaftoli.

Bibliografie

[1] *Zimakov. P. V.*: Okis etilena, Goshimizdat, 1946, 19.
[2] *Guben I.*: Metodî organiceskoi himii T III, GHTI, 1934
[3] *Narracott E. S.*: British Plastics, 1951, 10, 341.
[4] *Carothers W. H.*: J. Am. Chem. Soc. 1929, 15, 2548.
[5] *** : A M Pat 2500602.
[6] *** : Modern Plastics Enciclop. 1949, 556.
[7] *Korsak V. V.*: Himia vîsokomolekuliarnîh soedinenrii A. N. SSSR, 1950.
[8] *Sulimson T.*: Lucrarea de diplomă susținută în anul 1954 la Institutul de chimie industrială — Leningrad.

EVAPORAREA CU ARZĂTOR SCUFUNDAT

Ing. I. STURZA

În ultimii ani, a căpătat o răspîndire crescîndă un nou tip de evaporator pentru concentrarea soluţiilor minerale. Particularitatea acestui aparat constă în barbotarea gazelor de

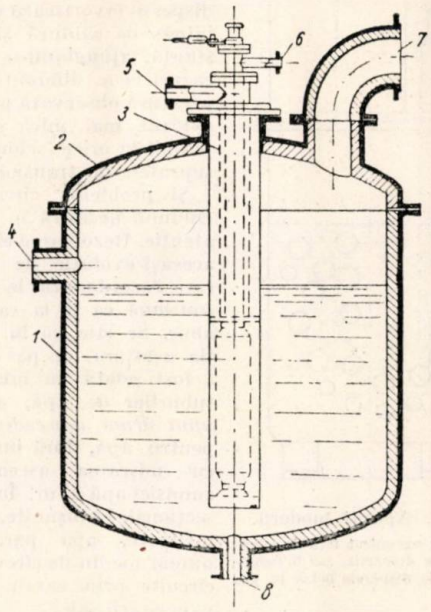


Fig 1. Evaporator cu arzătorul scufundat.

1 — Cuvă *2* — domă *3* — arzător *4* — alimentare *5* — intrare aer *6* — intrare metan *7* — evacuarea vaporilor *8* — scurgerea soluţiei concentrate

ardere direct în masa lichidului de evaporat (fig. 1), lipsind cu desăvîrşire schimbul de căldură prin suprafeţe. Efectul util al căldurii, care depăşeşte 80 % şi atinge 92 % în industrie, explică succesul acestui aparat, care îşi găseşte tot mai multe aplicaţii în industria anorganică, înlocuind atît evaporatoarele care împroaşcă gaze arse la baza vasului. Gazele calde, urcînd prin lichid cedează acestuia căldura lor, provocînd evaporarea cantităţii de apă corespunzătoare.

Antrenarea considerabilă de picături în faza gazoasă face obligatorie montarea unei dome separatoare de mare volum.

Baia este alimentată continuu şi menţinută la concentraţia finală de obţinut. Evacuarea soluţiei concentrate se face obişnuit pe la bază, printr-un gît de lebădă care asigură nivelul constant.

O instalaţie tipică este ilustrată în fig. 2. Aerul şi gazul sînt comprimate la presiunea necesară pentru a învinge rezistenţa duzelor de amestec din arzător şi înălţimea hidrostatică a băii din aparat.

Arzătorul este astfel calculat că să asigure o ardere practic totală într-un spaţiu de focar foarte redus. La aceste aparate, o încărcare a focarului de 10 000 cal/l este o valoare obişnuită, avînd un ordin de mărime de 20—30 ori mai ridicat decît la focarele de cazane. Din această cauză, calculul şi proiectarea sînt relativ delicate, *execuţia rămîne însă foarte lesne.*

Aplicaţiile cele mai importante le găsim la soluţiile corosive, ca acid sulfuric [1], fosforic, încălzirea băilor de decapare precum şi la prelucrarea soluţiilor incrustante ca : sulfat de sodiu [2] [14], sulfat de magneziu [3] etc. Deosebit de importantă este aplicarea la valorificarea soluţiilor deşeurilor de la fabricarea sodei amoniacale, din care, prin concentrare fracţionată se scot succesiv, ca produse comerciale, întîi clorura de sodiu, apoi clorura de calciu.

I. Aspectul economic

Faţă de evaporarea în cazane cu foc direct (cotloane) singurul procedeu care poate rivaliza ca simplitate constructivă cu arzătorul scufundat, acesta prezintă două avantaje :

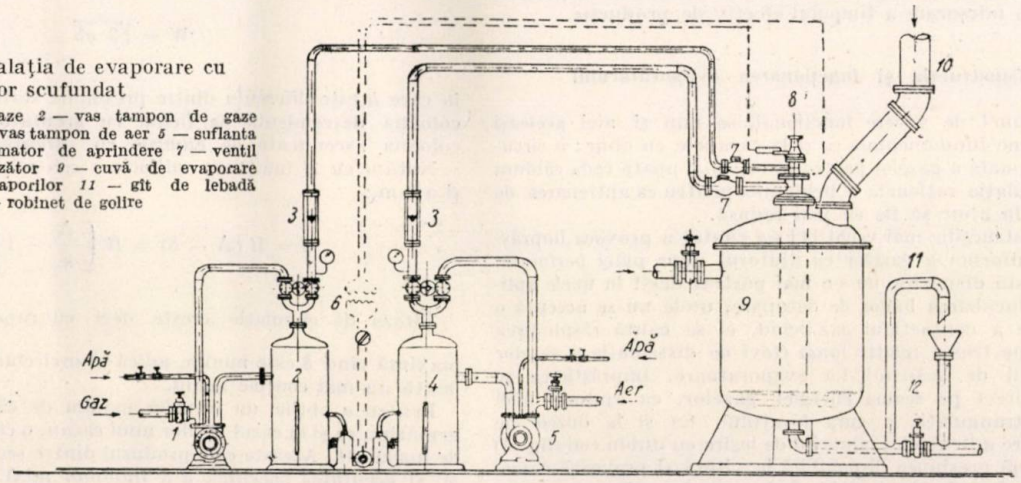
— Baia poate fi căptuşită cu material ceramic, deoarece pereţii nu au de transmis căldură.

— Utilizarea căldurii este de 2—3 ori mai bună.

În ceea ce priveşte pericolul de corodare a arzătorului însuşi, el poate fi prevenit cu mici cheltuieli prin îmbrăcarea cu un metal incorodabil. Răcirea focarului în baie este atît de eficace încît protecţia poate fi făcută cu plumb.

Fig 2. Instialaţia de evaporare cu arzător scufundat

1 — suflanta de gaze *2* — vas tampon de gaze *3* — rotametru *4* — vas tampon de aer *5* — suflanta de aer *6* — transformator de aprindere *7* — ventil de reţinere *8* — arzător *9* — cuvă de evaporare *10* — evacuarea vaporilor *11* — gît de lebădă *12* — robinet de golire



cu cotlon şi foc direct, cît şi cele cu ţevi de abur. Principiul de funcţionare este simplu : în baia evaporatorului se montează cu gura în jos un arzător vertical de tipul „fără flacără", în comparaţie cu evaporatoarele cu efecte, care rivalizează cu arzătorul scufundat în ceea ce priveşte utilizarea căldurii, avantajele principale privesc întreţinerea şi investiţiile

ultimele cuprinzînd atît costul evaporatorului propriu-zis, cît şi al utilajului anex necesar în cele 2 procedee.

Evaporatoarele cu arzător scufundat nu numai că costă o fracţiune din valoarea celor cu efecte, dar se pot construi în orice atelier de uzină, pe cînd ultimile solicită industria grea de maşini. Acest aspect, adesea subapreciat, primeşte o atentă consideraţie în URSS, unde în toate ramurile de producţie, institutele centrale difuzează proiecte de utilaje care se pot realiza cu mijloace locale, cîştigîndu-se astfel timp în dezvoltarea industriei.

În ce priveşte investiţiile anexe, observăm că pompa de vid necesară la efecte şi suflanta necesară la arzătorul scufundat, reprezintă valori vecine ; în defavoarea sistemelor cu efecte se adaugă *în întregime* valoarea investiţiilor în generatoarele de abur şi clădirile respective.

La cheltuielile directe, postul principal este consumul de căldură. În condiţii teoretice evaporarea cu efecte multiple conduce evident la o economie de căldură.

Să considerăm pe de o parte o baterie în triplex cu un consum practic de 0,5 kg abur/kg apă evaporată. Fie un randament termic al cazanului = 0,7. În definitiv 1 m³ metan ne va da 8 kg abur, care la rîndul lor vor evapora 16 kg apă.

Folosind un arzător scufundat cu un efect util al căldurii de 85 %, prin arderea unui metru cub de metan vom evapora circa 10 kg apă, sau cu 38 % mai puţin.

Cifrele industriale însă arată diferenţe mult mai mici. datorită regimului mai puţin stabil al aparatelor cu ţevi (incrustări, reparaţii) şi pierderilor de căldură în reţelele de abur.

Streleţ, [3] publică următoarele cifre de consum pentru 1 tonă $MgCl_2$ cu 6 mol apă obţinută din aceeaşi leşie în ambele sisteme :

	Abur	Forţa	Gaz (1260 cal/m³)
Evap. cu vid	1 000 kg	24 kV	—
Evap. cu arzător scufundat	—	31,5 kV	500 m³

Pentru comparaţie economică luăm echivalentul în metan al gazului de apă, fie 82 m³/t ; transformăm şi aburii în metan, cu 8 kg abur/m³ metan şi rezultă un consum de 125 m³/t, net în defavoarea aparatelor cu vid.

Mai trebuie considerat termenul „întreţinere", care este adesea hotărîtor în favoarea arzătorului direct. Aparatele cu ţevi sînt supuse la curăţiri frecvente şi la reparaţii care pe lîngă cheltuieli şi adesea folosirea de materiale importate, aduc şi o micşorare a timpului efectiv de producţie.

II. Construcţia şi funcţionarea evaporatorului

Din punct de vedere funcţional, se pun şi aici aceleaşi 2 probleme fundamentale ca şi la cazanele cu abur : o circulaţie raţională a gazelor pentru ca ele să-şi poată ceda căldura şi o circulaţie raţională a lichidului pentru ca antrenarea de picături în abur să fie cît mai redusă.

În construcţiile mai vechi [4] s-a căutat a provoca împrăştierea uniformă a gazelor cu ajutorul unor plăci perforate. Azi această dispoziţie nu s-a mai păstrat decît în unele aplicaţii ca încălzirea băilor de decapare, unde nu se acceptă o localizare a contactului gaz-lichid, ci se caută răspîndirea căldurii pe trasee relativ lungi (ţevi de distribuţie a gazelor cu orificii de scăpare). La evaporatoare, împrăştierea se obţine direct pe seama energiei gazelor, cu ajutorul unei simple strangulaţii la gura focarului. Ca şi la duzele de împroşcare a lichidelor, ajutajul de ieşire cu dublu con (fig. 4) transformă presiunea disponibilă în viteză şi provoacă devierea în afară a vinelor de fluid. În această funcţiune, arzătorul se comportă ca un motor cu reacţie care dezvoltă o energie mecanică egală cu variaţia de volum suferită de sistemul gazos în focar înmulţită cu suprapresiunea. Puterea degajată teoretic este considerabilă ; la 10 m³ metan/h, cu gazele arse la 1 400°C şi o suprapresiune de 500 mm C.A. (500 kg/m²) corespunde o putere de circa 1 CP.

Secţiunea de cuvă obişnuită este de ordinul a 1 m² pentru 200...300 N m³ gaze/h. În aparatele moderne se tinde spre viteze relativ mari, iar doma de liniştire a căpătat dimensiuni considerabile [16], adesea de acelaşi ordin de volum ca al băii lichide. Schiţa unui aparat modern (fig. 3) arată evoluţia constructivă faţă de fig. 1. Se ajunge la 2 zone de dispersie : zona inferioară cu gazul dispersat în baia lichidă şi zona superioară, adică spaţiul domei, în care găsim lichidul dispersat în gaz. Ambele dispersii favorizează un schimb intens de căldură şi de substanţă, ajungîndu-se în unele cazuri la o diferenţă de temperatură observată pînă la 2°, evident mai mică decît ar fi posibil în orice schimbător cu suprafeţe de transmisie.

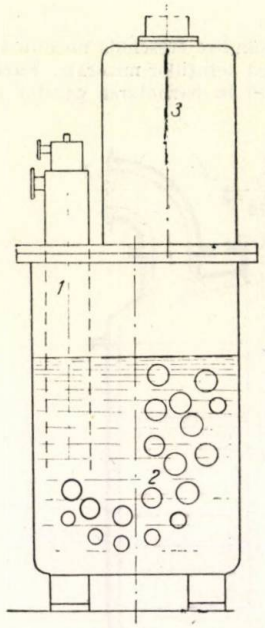


Fig. 3. Aparat modern.
1 — arzător excentrat faţă de cuvă ;
2 — zonă de dispersie gaz în lichid ;
3 — zona de dispersie lichid în gaz

Şi problema circulaţiei lichidului necesită o deosebită atenţie. Rezolvarea ei a urmat aceeaşi evoluţie de la o mişcare dezordonată, la o mişcare continuă ca şi la cazanele de abur. Se ştie că în construcţia acestora, un pas hotărîtor a fost odată cu introducerea tuburilor de apă, *asigurarea unui drum descendent liniştit* pentru apă, fără interferenţă cu mişcarea ascendentă a emulsiei apă-abur. În cazanele secţionale obişnuite, cu ţevi înclinate, apa parcurge un număr mediu de cîteva sute de circuite prin cazan în timpul vaporizării sale.

Şi la evaporarea cu flacără imersă s-ar putea ameliora circulaţia faţă de dispoziţia din fig. 1, prin montarea unui tub larg descendent, care să asigure întoarcerea lichidului de la baza domei la gura focarului. Mult mai practică şi mai simplă este însă soluţia ilustrată în fig. 3, de a da cuvei o secţiune eliptică sau dreptunghiulară, excentrînd focarul faţă de axa cuvei, ceea ce atrage o separaţie mulţumitoare a celor 2 curente.

Viteza de circulaţie W poate fi estimată, după Babcock [13] pornind de la formula lui Torricelli :

$$W = \sqrt{2\,gh}$$

în care h este diferenţa dintre presiunile statice exercitate de coloana descendentă de lichid cu greutate specifică Δ şi coloana ascendentă de emulsie cu greutatea specifică δ.

Notăm cu H înălţimea mijlocie a celor 2 coloane de fluid şi avem :

$$h = H(\Delta - \delta) = H\left(\frac{\Delta}{\delta} - 1\right).$$

Viteza de circulaţie creşte deci cu raportul $\frac{\Delta}{\delta}$ şi este maximă cînd δ este minim, adică atunci cînd coloana ascendentă nu mai conţine lichid.

Pentru a obţine un transfer maxim de căldură în aparat urmărim, ca şi în cazul ţevilor unui cazan, o circulaţie maximă de masă M. Aceasta este produsul dintre secţiunea S, viteza W şi greutatea specifică δ a fluidului mixt.

$$M = S.\ W.\ \delta = S\ \delta \sqrt{2\,g\,H\left(\frac{\Delta}{\delta} - 1\right)}.$$

Anulînd derivata 1-a a acestei expresii în raport cu δ, găsim că circulaţia este maximă cînd viteza are valoarea $\sqrt{2gH}$, pentru valoarea variabilei $\delta = \frac{\Delta}{2}$, adică atunci cînd faza gazoasă ocupă 1/2 din volumul coloanei ascendente (neglijăm greutatea specifică a fazei gazoase).

Exemplu : fie o cuvă cu secţiunea totală de 1 m² care conţine 1 m³ lichid. Luăm prin ipoteză o valoare de 0,3 m pentru diametrul coloanei ascendente de emulsie, cu secţiunea 0,07 m². Greutatea specifică a lichidului $\Delta = 1\,200$ kg/m³ iar a fazei gazoase (azot, CO_2 şi abur) aproximativ = 1, deci neglijabilă. Ţinînd seama de o zonă moartă la fundul cuvei de 0,3 m înălţime, avem o înălţime medie a coloanelor de fluide în mişcare de 0,35 m.

La circulaţia maximă, viteza W va fi :

$$W = \sqrt{2\ gH} = 4.43\sqrt{0{,}35} = 3 \text{ m/s.}$$

Debitul volumetric va fi de $3 \times 0{,}07 = 0{,}21$ m³/s din care 50 % sau circa 100 litri lichid, restul gaze.

Rezultă o mişcare orară a lichidului de 360 000 litri *sau de* 360 *ori volumul băii.* Un asemenea regim corespunde în practică căldărilor tubulare cu o solicitare peste capacitatea normală.

Faza gazoasă ocupă şi ea în condiţiile de mai sus 100 l/s sau 360 m²/h, ceea ce corespunde destul de exact cu producţia de gaze a unui evaporator de 80 000 calorii/oră.

metan 10 m³/h

aer 100 m³/h

produsul arderii 110 m³

abur evaporat 150 m³

Total... 260 N m³

sau la o temperatură de 120°C, cu un factor de dilatare 1,44 un volum efectiv de 375 m³/h.

În realitate, ca şi la generatoarele de abur, lichidul ocupă mai puţin de 50 % din volumul coloanei ascendente, iar circulaţia este corespunzător mai mică.

În exemplul expus, cu o vatră de 1 m², debitul fictiv (gaze pe secţiunea globală de vatră), ar fi de 375 m³/m² cu o viteză fictivă corespunzătoare de 375 : 3600 = 0,104 m/s, cifră interesantă numai pentru că indicaţiile din literatură privitoare la barbotarea gazelor au mai des această formă. În realitate cifra nu ne spune nimic asupra mişcării reale a gazelor la nivelul meniscului, care este hotărîtoare în ce priveşte antrenarea. Cu arzătorul în axa cuvei, cei 2 curenţi verticali sînt dezordonaţi şi se stabileşte un regim oscilant, gazele degajîndu-se *în şocuri periodice*, cu viteze mult mai mari decît viteza medie, iar antrenarea este considerabilă. de ordinul a 4—6 % din greutatea vaporilor.

Datorită regularizării curenţilor, s-a putut introduce faţă de viteza medie fictivă de mai sus, viteza reală în mişcarea ascendentă de 10 — 20 ori mai mari, fără să crească umiditatea vaporilor, ci dimpotrivă ordinul de mărime a acesteia a scăzut la 1 % în aparatele moderne.

Înainte de a trece la construcţia arzătorului, care face obiectul unui capitol separat, vom aminti că la acest tip de evaporator, cuva poate fi construită din oţel ordinar, căptuşit cu plumb sau cu plăci ceramice, etc., rezultînd o construcţie mult mai accesibilă decît fontele aliate cu nichel, tablă inoxidabilă şi alte materiale metalice speciale, necesare acolo unde căldura este transmisă prin pereţi.

III. Construcţia arzătorului

Din aparatura de ardere, în construcţiile moderne s-a eliminat amestecarea prealabilă a gazelor, care mărea pericolul de explozie.

Arzătorul constituie azi un agregat compact, piesă principală a instalaţiei, care se compune din :

— tubulaturile de aer şi gaz, de obicei coaxiale ;
— duzele de amestec ;
— focarul tubular ;
— sistemul de aprindere electrică.

În fig. 4 se arată o construcţie tipică. Ţevile de gaz şi de

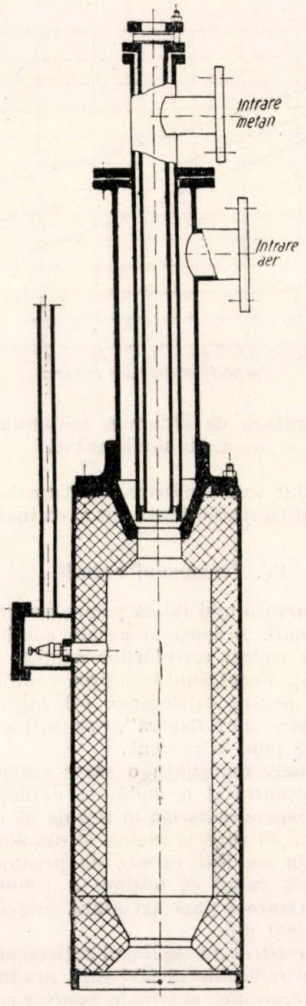


Fig. 4. Construcţia arzătorului.

aer sînt concentrice, cu intrări laterale. Se observă că excentrarea legăturilor s-a făcut numai pentru a uşura accesul, la flanşe ; efectul de vîrtej asupra curentului axial de aer şi gaz este pierdut prin frecări, iar dacă se caută o rotire energică a jetului, aceasta se poate obţine introducînd aripioare în spirală la nivelul duzei, ca în cuptoarele de clincher la focarele Valox, etc.

La arzătorul din fig. 4, viteza în duzele de gaz şi aer are valori de ordinul a 30, respectiv, 100 m/s. Duzele pot fi reglate la montaj pentru punerea la punct a arzătorului după sarcina termică cerută şi după presiune, etc., însă modificările din mers nu sînt posibile, spre a nu se periclita reglajul.

Aprinderea se face aci cu tensiune înaltă (10 000 V) şi bujie tip auto. Este răspîndită şi varianta cu joasă tensiune (30—50 V) şi rezistenţă de crom-nichel. Ultima soluţie, ceva mai sigură în serviciu, complică întrucîtva construcţia, prin faptul că rezistenţa trebuie să poată fi retrasă din foc prin axul arzătorului, fără ca dispozitivul de manevră să astupe libera vedere a flăcării în linia axului.

În instalaţiile mari, proporţia aer/gaz este controlată cu totul automat [9], [11], [17], iar o flacără permanentă „pilot" suprimă riscul de explozie la aprindere.

În cazul substanţelor foarte corosive, folosirea oţelului inoxidabil, a nichelului, plumbului, etc. este economică aceste metale intrînd numai în execuţia mantalei exterioare a focarului, sau în căptuşeala ei.

Arderea „fără flacără" nu permite, din cauza spaţiului mic de focar, a se lucra cu un focar de aer mai mare ca 1,1, astfel că flacăra atinge temperaturi înalte (vezi diagrama fig. 5). Răcirea periferică este însă atît de energică, încît refrac-

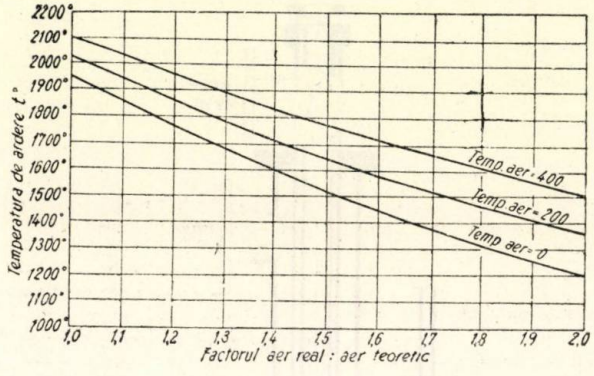


Fig. 5. Temperatura de ardere a metanului în funcţie de aerul suplimentar.

toarele SK 35 sînt satisfăcătoare. Căptuşeala refractară se poate executa atît ca masă bătută, cît şi ca inele prefabricate.

IV. Fenomenul arderii

Funcţionarea arzătorului ridică problema arderii la viteze excepţional de mari. Arderea în aceste condiţii a fost studiată pe larg în cadrul cercetărilor asupra motoarelor cu ardere internă [5]. Fenomenul este prea complex pentru a fi tratat aci, însă pentru înţelegerea cel puţin calitativă a procesului de ardere „fără flacără", este util a se reda cîteva noţiuni clarificate pînă în prezent.

Frontul de ardere, reprezintă o stare intermediară între flacăra lentă obişnuită şi o undă de explozie. Cea dintîi măsurată ca propagare uniformă în tub de 25 mm, are valori de ordinul a 60...80 cm/s la metan şi omologi, iar cea din urmă măsurată în condiţii variate de preamestecare şi de amorsare, prezintă valori de ordinul a 1 800... 2 200 m/s (toate valorile măsurate pînă azi arată viteze de detonaţie între 1 000 şi 4 000 m/s.

Propagarea arderii este explicată satisfăcător numai prin teoria atomilor şi radicalilor activi care produc reacţii lanţ. Mecanismul acestora a fost descris în această revistă de acad. prof. C. D. Neniţescu [6]. La arderea metanului cu flacără transparentă şi neluminoasă, ceea ce are loc în mai mică sau mai mare măsură la toate arzătoarele cu preamestec de aer primar, se admite formarea intermediară a aldehidei formice, care arde mai departe pînă la CO_2 şi H_2O.

Viteza flăcării depinde direct de :

— numărul de purtători de lanţ emişi

— energia lor

— energia de activare cerută de moleculele reactante pentru întreţinerea reacţiei, adică pentru a deveni o „purtătoare de lanţ".

La rîndul lor, aceste valori depind de următoarele variabile externe, în ordinea importanţei crescînde : presiunea, poziţia, intensitatea şi natura sursei de aprindere ; substanţa catalizatoare ; temperatura iniţială ; natura chimică şi proporţia gazelor ; starea de mişcare înaintea şi înapoia flăcării ; forma şi mărimea camerii de ardere.

Efectul presiunii este neînsemnat în domeniul de lucru obişnuit, căci simultan cu creşterea efectului de masă, creşte şi densitatea mediului (numărul de moli în unitatea de volum), suma efectelor putînd fi chiar negativă. Numai la presiuni ridicate efectul este cert pozitiv, astfel amestecul metan $+O_2$ detonează la 34 at, iar cel de metan $+ 4O_2$ la 26 at.

Efectul catalitic al pereţilor focarului este sensibil în focarele cu mare încărcare termică.

Temperatura iniţială are un efect slab în cazul de faţă, fiind sub 100°C. În general ea influenţează direct asupra căldurii necesare pentru a atinge punctul de inflamare şi astfel este un factor pozitiv de ordinul I.

Pe măsură ce creşte temperatura prin radiaţie înapoi şi prin contact cu pereţii focarului, ea influenţează direct asupra formării „centrelor active".

După teoria clasică a lui Arrhenius, într-un sistem gazos există un echilibru între moleculele normale şi cele „activate". Ultimele, *singurele capabile de a reacţiona*, sînt formate endotermic din cele dintîi

$$K = \frac{\text{(mol. active)}}{\text{(mol. normale)}},$$

Notînd cu E energia de activare a unei molecule, avem după Arrhenius :

$$\frac{d \log K}{d T} = \frac{E}{RT^2} \text{ sau } K = Ce^{-E/RT}$$

Ca ordin de mărime practic, considerăm că un spor de temperatură de 10°C măreşte de 2—4 ori viteza de reacţie.

Se dau mai jos cîteva temperaturi minime de ardere în aer ; prima cifră se referă la un timp de inducţie nedefinit, a doua la arderea în 1/2 secundă :

Hidrogen	585°	630°
Metan	650...670°	722°
Etan	520...630°	650°

Natura gazului inflamabil determină viteza de reacţie de inflamare şi transferul de căldură după aceasta. Curbele vitezei de propagare a flăcării în funcţie de proporţia de aer

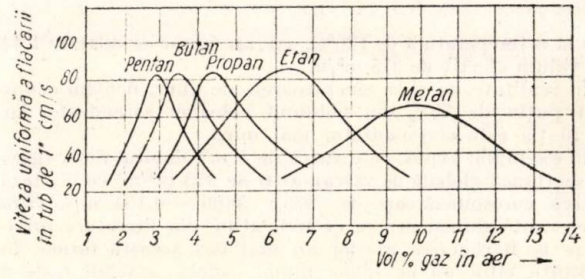


Fig. 6. Viteza de ardere a omologilor metanului.

apar ca o familie de curbe, avînd alura exponenţialei lui Gauss (fig. 6) ceea ce oglindeşte faptul că funcţia curbelor este în realitate o probabilitate statistică de întîlnire.

Este remarcabil că la metan şi omologi, toate aceste curbe au punctul maxim decalat ceva în urma proporţiei stoechiometrice. Ne explicăm astfel de ce nu se poate lucra cu exces mare de aer ; la motoarele cu explozie este ştiut că un spor de aer echivalează cu o întîrziere a aprinderii. La arzătoarele scufundate este normal un exces de 10%, iar excese mai mari conduc repede la o lenevire a arderii.

Rolul gazelor inerte este fireşte negativ, ele micşorînd concentraţia de oxigen. Efectul creşte cu concentraţia după curbe cu totul asemănătoare celor din fig. 6, în care însuşi unul din reactanţi joacă rol de gaz inert. Un interes teoretic îl prezintă faptul că gazele nobile au un efect de tampon foarte slab în comparaţie cu azotul şi alte gaze disociabile. Interes practic pentru noi are numai acţiunea vaporilor de apă, care la anumite limite (1—5%) favorizează arderea.

În ce priveşte starea de mişcare, observăm că în faţa flăcării, viteza acesteia este mărită aditiv cu viteza fluxului şi chiar mai mult decît aditiv dacă fluxul este turbulent, căci

se mărește și suprafața flăcării. Înapoia flăcării este evident necesară o viteză a fluxului mai mică decît a flăcării; practic prima are ordinul de mărime 20 m/s (variază de-a lungul focarului cilindric.).

Prin reglarea vitezei fluxului se poate ajunge la un regim staționar, cînd viteza aceasta egalează propagarea înapoi a arderii.

Turbulența îngreunează aprinderea, prin faptul că favorizează difuzarea căldurii de la sursa de aprindere la masa gazoasă. Dar odată aprinsă masa, propagarea subsecventă a flăcării este accelerată de turbuleță. Efectul poate deveni negativ prin diluarea gazului nears cu produsele arderii.

Forma duzelor și a spațiului condiționează vibrații, (directe și rezonanțe) care se propagă cu viteza sunetului (cifra lui Mach). Și aceste vibrații pot conduce la detonanțe, prin impulsuri succesive care accelerează în salturi propagarea frontului de ardere pînă cînd undele nu-l mai pot ajunge din urmă, frontul depășind viteza sunetului.

Vibrațiile sînt în domeniul sunetelor audibile, caracteristice pentru acest tip de arzător. Proprietățile acustice ale focarului tubular sînt determinate în primul rînd de rezonanța coloanei de gaze, ca la un flaut de orgă.

Mișcările vibratorii produc o „autoturbulență" a masei de gaz. Undele de compresie au viteze de ordinul a 340 — 420 m/s și presiuni măsurate de ordinul a 20 — 30 at. (34 at la $CH_4 + O_2$).

Materialul științific din acest capitol este extras din vol. IV al enciclopediei „The Science of Petroleum" [5]. Se pot consulta și tratatele lui Yost, „Explozia și arderea gazelor" (Edit. pentru Lit. Străină, Moscova 1952) și tratatul lui Lewis și Elbe, „Ardere, flăcări și explozia gazelor" (idem 1948).

Noțiunile teoretice expuse sînt utile pentru interpretarea încercărilor și pentru punerea la punct a construcției pe o bază științifică. Desigur că pentru concepția constructivă a focarului rămînem legați de practică, așa cum se întîmplă și în celelalte domenii de știință aplicată.

V. Volumul focarului

Dacă este cunoscută caracteristica unui arzător, găsim formule practice în literatură [7] [8] pentru a calcula spațiul de ardere. Deoarece însă constantele pentru condițiile cu totul speciale ale arderii fără flacără se găsesc anevoie, vom discuta mai larg formulele uzuale, pentru a urmări cantitativ procesul arderii și a putea extrapola corect rezultatele experimentale.

Plecăm de la legea generală a acțiunii maselor, exprimînd sub formă de ecuație diferențială ipoteza că viteza arderii este proporțională cu fracțiunea de gaz nears.

$$\frac{d_{it}}{d_t} = K\,(i_o - i_t)\ \text{kgcal/m}^3\,\text{s} \qquad (1)$$

în care :

t — timp ;
i_0 — starea finală a arderii ;
i_t — starea momentană a arderii.

Simbolii i pot fi exprimați tot atît de valabil în unități de compoziție, ca și în calorii, i_o reprezentînd în ultimul caz puterea calorică a gazului. Constanta K are dimensiunea sec $^{-1}$ Ea depinde de gradul de amestec al gazelor, deci de forma arzătorului și de viteza inițială a gazelor în duza de amestec.

Integrînd ecuația (1) ajungem la forma :

$$i_t = i_o\,(1 - e^{-Kt}). \qquad (2)$$

Din formula (2) putem explicita fracțiunea arsă α (sau raportul dintre căldura degajată la momentul t și căldura potențială totală i_0 :

$$\alpha = \frac{i_t}{i_0} = 1 - e^{-Kt}. \qquad (3)$$

Forma focarului fiind tubulară, este relativ lesne a urmări progresul arderii de-a lungul axei de scurgere a gazelor. Se redau cîteva valori calculate pentru α în funcție de exponentul

Kt	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1
α	0,181	0,259	0,330	0,413	0,451	0,503	0,551	0,593	0,632

Kt	1,2	1,4	1,6	1,8	2	2,4	3	5	8
α	0,699	0,753	0,798	0,835	0,865	0,909	0,950	0,993	1,000

Asupra coeficientului K, denumit „caracteristica arzătorului" trebuie făcută o observație importantă. În literatură [7] se găsesc valori practice pentru arzătoare de diferite tipuri. La arzătoarele de metan STAS sau similare, coeficientul K este cuprins între 2,5 și 10. Experimental se constată însă că dublînd și triplînd alimentarea unui arzător, aspectul flacării nu se schimbă, *aparatul fiind capabil de a arde cantități de gaz, aproape proporționale cu debitul impus*, adică cu viteza gazelor în trompa de amestec. Aceasta bine înțeles cu condiția să existe presiunea corespunzătoare în amonte de arzător.

Făcînd pe K proporțional cu viteza, scriem :

$$K' = K_0\,W_0. \qquad (4)$$

Reținem această relație pentru că ea ne explică mai departe de ce lucrăm aici cu valori K de un ordin de 10 ori mai mare ca la arzătoarele atmosferice, unde viteza în camera de amestec este mai mică aproximativ în același raport.

Pentru un calcul simplu al spațiului de ardere vom aduce mai departe unele transformări formulei (3) de mai sus. Însă pentru o bună înțelegere a analizei matematice expuse ne vom opri aici și vom discuta o aplicație numerică.

Fie de ars 8 m³ metan/oră cu 80 m³ aer, folosind un arzător atmosferic obișnuit (la care intrarea aerului este produsă exclusiv de energia cinetică a gazului în duză), avînd caracteristica $K = 4{,}8$, la o viteză W_0 de 6 m/s a gazelor în camera de amestec, adică în gîtul arzătorului.

Luînd un factor de ardere $\alpha = 0{,}9$ (sau 90 %), găsim în tabelă $K.t. = 2{,}4$, sau pentru $K = 4{,}8$, un timp necesar de ardere de 0,5 secunde. *Volumul de focar* R este egal cu volumul efectiv de gaze deplasat pe secundă, înmulțit cu timpul de remanență necesar t

$$R = V_t.\ t.$$

Volumul gazelor la 1 600°C este notat cu V_t și egal cu :

$$V_t = 88\ N\ \text{m}^3/\text{h} \cdot \frac{1600^0\text{C} + 273^0}{273^0} \cdot \frac{1}{3\,600}\ \text{m}^3/\text{s} = 0{,}168$$

de unde $R = 168 \times 0{,}5 = 84$ litri. Rezultă o valoare uzuală de încărcare termică a focarului pentru cazul arzătoarelor atmosferice. Împărțind căldura degajată ($0{,}9 \times 8$ m³/h $\times$ 8 000 kgcal/m³ = 57 600 kgcal) la volumul de focar = 84 litri, găsim 686 kgca./l.

*

Pentru a obține aceeași căldură într-un focar tubular cu volumul limitat la 6 litri, va trebui să folosim un arzător cu o caracteristică K' mai mare în raport direct cu încărcările termice respective, sau în raport invers cu volumele de focar,

$$K' = \frac{84}{6} K = 14\ K = 67.$$

Dacă admitem după Heiligenstaedt [7] că ar exista proporționalitate între caracteristica K și viteza W în arzător (ipoteză discutată mai departe), urmează că amestecul gazos

să capete viteza $W = 14\ W_0 = 14 \times 6$ m/s = 84 m/s. Bine înțeles că viteze de acest ordin nu se pot obține pe seama presiunii metanului și vom folosi un arzător alimentat atît cu gaz, cît și cu aer aub presiune. De la viteză este lesne de calculat presiunea necesară pe linia de aer. Notînd cu φ coeficientul total de scurgere și cu γ greutatea specifică a aerului, avem viteza aerului $W_a = \varphi \sqrt{\frac{2gh}{\gamma}}$ sau presiunea $h = \frac{W^2}{\varphi^2} \times \frac{\gamma}{2g}$

Luînd $\gamma = 1{,}3$ kg/m³ și $\varphi = 0{,}81$ avem mai departe

$$h = \frac{1{,}3\ W^2}{0{,}656 \cdot 19{,}62} \cong 0{,}1\ W_a^2$$

Pentru $W_a = 84$ m/s, $h = 706$ kg/m² sau mm col. apă.

Presiunea de lucru a suflantei rezultă dacă la această valoare adăugăm înălțimea hidrostatică a băii lichide și o valoare pentru pierderi pe linie, coturi, diafragma de măsură. Luînd 600 mm col. apă pentru baie și 2—300 mm col. apă pentru pierderi, rezultă practic o presiune necesară de 1,5—1,6 m col. apă la ieșirea aerului din suflantă.

Simplificarea formulei focarului. Pentru a calcula mai comod spațiul de ardere reluăm relația (3)

$$\alpha_R = 1 - e^{-Kt} R$$

din care explicităm timpul t

$$t_R = \frac{1}{R} \ln \left(\frac{1}{1 - \alpha_R} \right). \qquad (5)$$

Această valoare o vom substitui în formula spațiului de ardere, care rezultă simplu din legea continuității

$$R = t_R \frac{V}{3\,600} \cdot \frac{T}{273} \qquad (6)$$

în care :

R — spațiul de ardere m³ ;
V — volumul gazelor, N m³/h ;
T — temperatura absolută medie ;
t_R — timpul de remanență în spațiul R.

Sau înlocuind valoarea t_R din ecuația (5) obținem :

$$R = \frac{1}{K} \ln \left(\frac{1}{1 - \alpha_R} \right) \frac{V}{3\,600} \cdot \frac{T}{273} \qquad (7)$$

Observăm că valorile lui R *sînt practic independente de natura gazului.* Faptul, în aparență paradoxal, se explică dacă ținem seama că la o ridicare a puterii calorifice, factorul T crește, dar factorul V scade aproape în același raport.

Formula se poate folosi direct, cu valori calculate pentru T, sau se poate transforma pînă la o expresie avînd ca variabilă numai sarcina calorică Q în loc de factorii V și T.

Exprimînd temperatura ca raport între căldura degajată și căldura specifică, avem :

$$T = 273 + \frac{i}{C_p}$$

substituind în (7) avem

$$R = \frac{i}{K} \ln \left(\frac{1}{1 - \alpha_R} \right) \left[\frac{V}{3\,600} + \frac{V \cdot i}{982\,000\ C_p} \left(1 + \right. \right.$$

$$\left. \left. + \frac{i}{i_0} - \frac{n}{\ln \frac{1}{1 - \alpha_R}} \right) \right] \qquad (8)$$

Înlocuim și valoarea V prin $V = \frac{Q}{i_0}$ și trecem pe Q în milioane de calorii/oră, în loc de calorii/oră, pentru ușurință. Rezultă mai departe :

$$R = \frac{Q}{K} \ln \left(\frac{1}{1 - \alpha_R} \right) \left[\frac{1\,000}{3{,}6\ i_0} + \frac{1{,}02}{C_p} \left(1 + \right. \right.$$

$$\left. \left. + \frac{i}{i_0} - \frac{\alpha_R}{\ln \frac{1}{1 - \alpha_R}} \right) \right] \qquad (9)$$

În sfîrșit denumim cu ρ toată expresia din dreapta fracției $\frac{Q}{K}$ și obținem o formulă simplă :

$$R = \frac{Q}{K} P \text{ m}^3 \qquad (10)$$

în care ρ este spațiul necesar pentru a obține un grad de ardere k dat cînd căldura degajată $Q = 1$ milion calorii/oră și arzătorul are caracteristica $K = 1$.

Dăm mai jos un tabel de valori pentru P în funcție de α (fără preîncălzirea aerului) valabil pentru combustibili gazoși obișnuiți :

α	0,50	0,60	0,70	0,80	0,85	0,90
P	0,8	1,2	1,9	2,9	3,6	4,8

Bineînțeles că valoarea practică a formulei (10) depinde de cunoașterea coeficientului K, pentru care sîntem reduși la experiențe. După cum am văzut mai sus, caracteristica poate fi mărită în limite largi prin strangularea duzelor de amestec, dar aceasta înseamnă aridica costul comprimării aerului. În definitiv abilitatea proiectării constă în a obține o valoare K maximă pentru o cădere de presiune dată, prin dispoziția ingenioasă a duzelor și a camerii de ardere.

Observații asupra relației dintre K **și** W. Am folosit mai sus o relație de simplă proporționalitate, admisă cu totul empiric pentru arzătoarele atmosferice. Nu există justificare pentru a extinde această relație la regimul atît de special al arzătoarelor cu aer forțat și cu focar scufundat, caracterizate printr-o mare încărcare termică (probabil pînă la 60 000 kgcal/1) și nu am găsit informații în literatură.

Exemplul numeric a fost luat pentru condiții apropiate de cele încercate de autor. Pentru extrapolare, în lipsa unui studiu științific care a depășit posibilitățile noastre actuale, propun să admitem că viteza de ardere crește cu gradul de amestec, iar acesta la rîndul său cu energia cheltuită pentru amestecare, adică cu căderea de presiune în duze *deci cu pătratul vitezei și nu direct cu viteza.*

Un fapt experimental ne-a arătat că în relația necunoscută $K = f(W)$, viteza intră cu un exponent mai mare decît 1. Mărind încărcarea duzelor, s-a observat că *flacăra se scurtează*; ori dacă K ar fi crescut proporțional cu W, flacăra ar fi rămas neschimbată la mărirea vitezei în duze, așa cum se arată în experiențele citate de Heiligenstaedt cu arzătoare atmosferice și cum se justifică și teoretic de Levin [15]. Conform cu ipoteza noastră, dacă un arzător a realizat la probe rezultatul din exemplul numeric de mai sus, nu vom raporta pentru extrapolare parametrul găsit $K = 67$ la viteza aerului de 84 m/s, ci la presiunea corespunzătoare pierdută în duză de 0,7 m col. apă exprimînd caracteristica arzătorului K sub forma

$$K = \frac{67}{0{,}7} = 96/\text{m col. apă}$$

O presiune dublă ne-ar permite să reducem la 1/2 volumu focarului. Parametrul K are dimensiunea s^{-1} după cum urmează din formula (1) de mai sus.

VI. Observaţii diverse

Alimentarea cu gaz. În general se dispune de o presiune suficientă în distribuţiile de metan din industrie pentru ca să nu fie nevoie de suflantă pe linia de gaz. După legea scurgerii gazelor $W = \varphi \sqrt{\frac{2\,g\,p}{\gamma}}$, sau aproximativ pentru duza de metan $W_m = 2{,}3\sqrt{p}$, se poate calcula de exemplu că la presiunile consumate de 0,2, 0,3, 0,5 m col. apă corespund vitezele W_m de 32, 40, 50 m/s.

În practică, fenomenul se complică prin efectul de ejector al duzei de aer, care este străbătută de o masă de gaz de 20 de ori mai mare ca cea de metan şi cu o viteză de 2—4 ori mai mare. Efectul de antrenare face ca reglajul gazului să fie influenţat considerabil de reglajul duzei de aer. Efectul invers este neglijabil şi este cu totul exclusă injectarea aerului cu ajutorul presiunii metanului.

Pe linia de aer am văzut că sînt necesare presiuni de ordinul a 2 m col. apă; instalaţia trebuind să cuprindă o suflantă volumetrică, de tip Roots sau altul. La presiunea de 2 m col. apă energia consumată de suflantă este de 5—6 kWh pentru 1000 N m³ aer.

Folosirea relaţiei simple a lui Bernoulli în locul formulei mai exacte de expansiune adiabatică la calculul vitezei este admisiblă, fără erori apreciabile, după cum arată Levin [15].

Pompele cu inel de apă se pot folosi în loc de suflante, dar consumul lor de energie este mult mai ridicat. Maşinile cu piston nu sînt indicate, nu numai din cauza costului, ci şi din cauza pulsaţiilor excesive, care periclitează stabilitatea flacării.

Coborîrea punctului de fierbere. Un efect al barbotării de gaze calde în soluţia supusă concentrării este coborîrea temperaturii de fierbere prin efectul legii presiunilor parţiale. Astfel, la evaporarea unei soluţii de NaCl, cu o temperaură de fierbere normală de 103...105°C, s-au măsurat temperaturi efective de 92...97°C.

Apa fierbe la 84°C într-un evaporator cu gaz de furnal înalt şi la 90°..92°C dacă se arde gaz de cocserie, ultimul avînd o putere calorifică de circa 5 ori mai mare. La concentrarea acidului sulfuric — aplicaţie citată de Malin [1], acest efect este important dat fiind că pe la 350° începe descompunerea acidului. O soluţie de 98% fierbe la 350°C în condiţii atmosferice şi la 316°C cu arzător scufundat. În plus de acest avantaj, la orice substanţă, coborîrea temperaturii de fierbere influenţează favorabil atît randamentul termic, cît şi coroziunea.

Reutilizarea căldurii, din aburii produşi este exclusă la acest tip de evaporator, din cauza proporţiei prea mari de gaze în vapori (peste 40 %). În aceste condiţii am avea un grad de condensare redus, un transfer de căldură prea leneş către suprafaţa de utilizare a căldurii şi o temperatură de condensare joasă, deci o căldură fără valoare.

Securitatea muncii. Am arătat la cap. IV că flacăra poate lua forma unei unde de detonaţie în focar, fenomen incidental care nu periclitează instalaţia, dat fiind că este limitată la o energie de cîteva zeci de calorii, corespunzătoare gazului din focar.

Detunăturile produse de arzător în regimuri anormale de lucru sînt cauzate deobicei de stingerea şi reaprinderea spontană a gazelor din focar; ele se traduc practic numai prin împroşcări violente de lichid în duză şi eventual prin distrugerea căptuşelii refractare a focarului.

Un pericol de explozie mai real îl prezintă numai acumularea de gaze nearse în domă şi aprinderea lor. În acest caz, rolul clapetului de explozie îl joacă însăşi linia de evacuare a vaporilor, care trebuie trasată şi dimensionată în consecinţă.

Este necesar de a instala deasupra evaporatorului, chiar la instalaţii mici, o grindă cu macara rulantă pentru manevrarea capacului şi a arzătorului. Se înlesnesc astfel mult operaţiile de demontare, curăţire, reglaj şi se înlătură o cauză de accidente de muncă.

Concluzii

S-a prezentat un tip de evaporator introdus recent în tehnica mondială, care este chemat să aducă servicii importante în industria chimică din R.P.R. Informaţiile bibliografice, metodele de calcul şi desenele cuprinse în text pot ajuta la proiectarea evaporatoarelor cu arzător scufundat, a căror execuţie este deosebit de simplă, al căror cost este relativ mic şi care obţin un grad de utilizare a căldurii mai bun decît cele mai moderne cazane cu abur.

Bibliografie

[1] *Malin* : *K. M.* Tehn. acidului sulfuric, Edit. Tehnică 1953.
[2] *Makarov S. Ţ.* şi *Itkin* : *L. I.* Metode industriale pentru deshidra tarea mirabilitei, Moscova 1946.
[3] *Streleţ, H. L. Tait A.* ş.a. : Metalurgia magneziului, Moscova 1950.
[4] *Narten G.* : Tauch und Unterwasserbrenner, Chemische Fabrik, 12, 1939, nr. 5—6.
[5] *** : Oxford Press Co „The Science of Petroleum", vol. IV.
[6] *Nenițescu C. D.* : Reacţia de clorurare, aspecte teoretice, Revista de Chimie ASIT nr. 7—8, 1953.
[7] *Heiligenstaedt W.* : Wärmetechnische Rechnungen, Halle 1937.
[8] *Constantinescu M.* : Calcule termotehnice în procesele de ardere a gazului metan, Rev. de Chimie ASIT, nr. 6, 1953.
[9] *Rustem* şi *Garaşenco* : Utilajul secţiilor termice Maşghiz, 1953.
[10] *** : Metalurgiceskie Peci (Cuptoare metalurgice) Metalurgizdat.
[11] *Pozin* : Reacţia gaz-lichid în stare de spumă, Jurnal Priklandoi Himii, nr. 1, 1954.
[13] *Babcock G.* : La vapeur, sa production, son emploi, Paris, 1899 .
[14] *** : Anhydrous sodium sulfate, Chemical Eng., aug. 1955.
[15] *Levin A. M.* : Cercetări şi calcule privitoare la arzătoarele industriale de gaze cu injecţie Acad. R.S.S. Ucrainiene, Kiev, 1955.
[16] *Brian, Reavell* ş.a. : Submerged flame evaporators, Industrial Chemist, oct. 1953.
[17] *Chilton* : Immersed burners, Chem. Engineering, iulie 1951.
[18] *Bărănescu G.* : Calculul proceselor de ardere, Edit. Acad. R.P.R., 1955.

HIDROCICLONUL (II)

Ing. W. GORĂNESCU

Criterii constructive

Marele dezavantaj pe care-l prezintă hidrocicloanele în exploatare sînt uzurile prin eroziune care duc destul de rapid la scoaterea lor din funcțiune.

La materialele obișnuite de construcție (oțel carbon, fontă cenușie) apar uzuri mari înainte ca instalația să fi

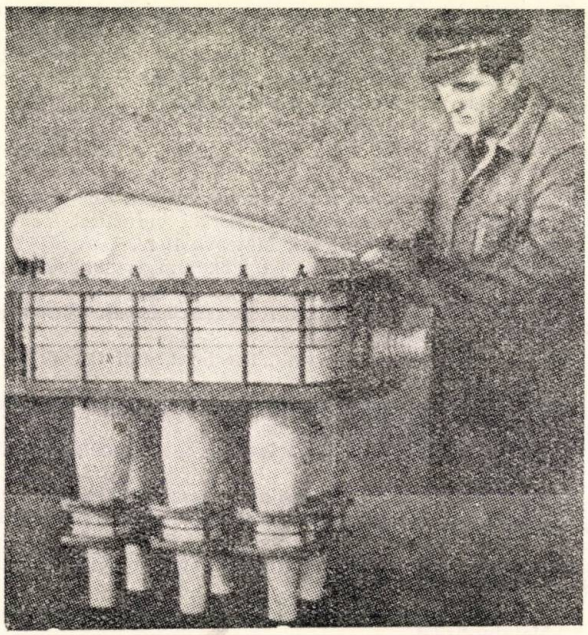


Fig. 11. Baterie de hidrocicloane construite din porțelan tare.

funcționat 200 ore, în special atunci cînd duritatea particulelor solide din suspensie este mai mare ca 5⁰ Mohs. Ori

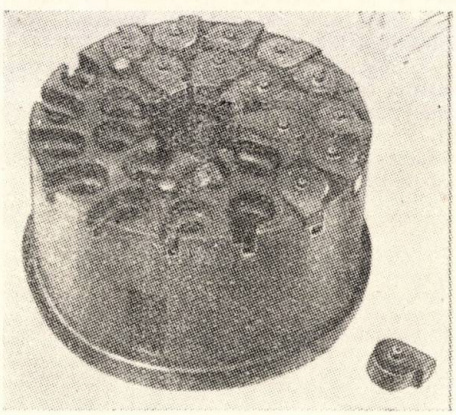


Fig. 12. Multihidrociclon monobloc, din cauciuc, cu 24 elemente, avînd $D = 1{,}5$ cm.

particulele care se separă în exploatarea curentă au duritatea cuprinsă între 7...9⁰ Mohs.

Eroziunile cele mai puternice apar pe mantaua cilindrică în dreptul orificiului de intrare, în treimea inferioară a mantalei conice și mai ales în orificiul de descărcare.

Rezultate destul de bune a dat construirea hidrocicloanelor din tronsoane ușor demontabile și căptușirea lor la interior cu un strat de cauciuc moale, gros de 3—4 mm, atunci cînd temperatura de lucru permite căptușirea cu cauciuc.

Cînd se uzează stratul de cauciuc, se poate reînoi destul de ușor și se pot ține în stoc piese de rezervă gata cauciucate.

Hidrocicloane construite din oțel aliat nu au rezistat la eroziune mai mult ca 240 ore de funcționare.

Hidrocicloanele spălătoare turnate din fontă albă (fig. 1) au rezistat pînă la 1500 ore de funcționare, ceea ce este destul de acceptabil.

Baterii de hidrocicloane concentratoare construite din porțelan tare, ca în fig. 11, au rezistat pînă la 2000 ore de funcționare.

S-a încercat construirea hidrocicloanelor din sticlă, dar sînt fragile (crapă la variații mici de temperatură) și au o uzură ceva mai accentuată decît a porțelanului tare.

Rezultatele cele mai bune s-au obținut cu hidrocicloane turnate din bazalt topit, care după un an de funcționare continuă nu au avut eroziuni excesive.

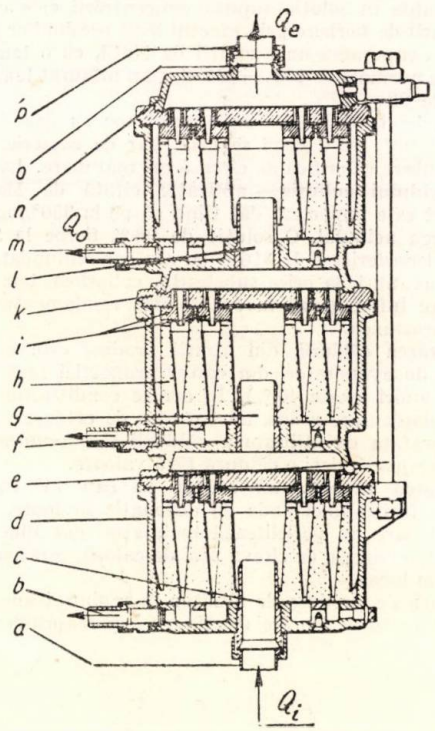


Fig. 13. Baterie de multihidrocicloane cu 3 etaje în serie, fiecare etaj fiind executat dintr-un bloc de cauciuc cu 24 elemente, avînd $D = 1{,}5$ cm.

$Q_i = 100$ l/min $\Delta p = 50$ m col. apă; $S_i < 200$ g/l; $d_s > 5$ μ:

a— conductă de alimentare; *b*, *f* și *m* conductele de evacuare ale componentelor concentrate de la etajele respective; *c*— știuț de alimentare al primului etaj; *d*— carcasă; *e*— șurub de asamblare; *g* și *l* — știuțuri pentru evacuarea limpezitului de la primul și al doilea etaj; *h*— multihidrociclon monobloc; *i*— capacele elementelor de hidrociclon (material plastic presat și știuț de evacuare metalic); *k*— placă de asamblare; *n* — capacul camerii de evacuare; *o*— știuț pentru evacuarea componentei limpezite; *p* — conducta de evacuare a componentei limpezite a suspensiei.

Astăzi se construiesc baterii de multihidrocicloane din cauciuc monobloc, ca în fig. 12 şi 13, sau elemente de hidro-

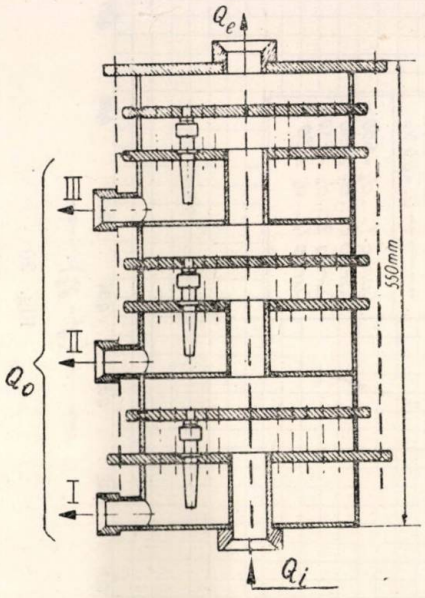


Fig. 14. Baterie de multihidrocicloane cu 3 etaje în serie, fiecare etaj avînd 88 elemente cu $D = 1$ cm, executate din material plastic presat.

$Q_i = 100$ l/min ; $\Delta p = 80$ m col. apă ;

$S_i < 200$ g/l ; $d_s > 3$ μ.

ciclon, pentru baterii de multihidrocicloane, construite din material plastic presat, ca în fig. 14 şi 15.

Cercetătorii au făcut nenumărate experienţe pentru stăvilirea efectului dăunător produs de coloana de aer din miezul vîrtejului, asupra separării.

La hidrocicloanele care nu descarcă componenta concentrată în atmosferă şi aspiraţia de aer prin orificiul de descărcare

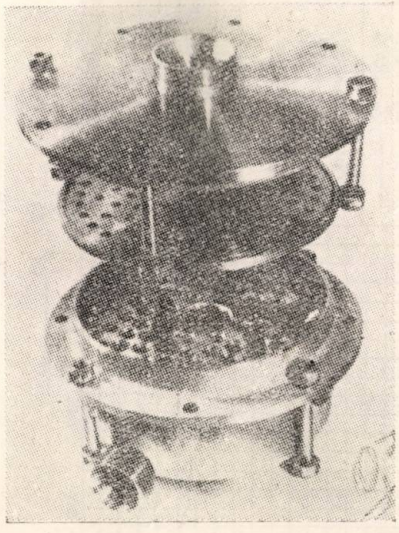


Fig. 15. Fotografia pieselor componente ale unui etaj de multihidrocicloane, cu 88 elemente, avînd $D = 1$ cm.

nu este posibilă, nu se mai pune problema sub această formă.

Instalaţiile de hidrocicloane care descarcă în atmosferă sînt însă cele mai frecvente.

În fig. 16 se vede construcţia unui hidrociclon, la care orificiul de descărcare se continuă cu o cameră de descărcare, de diametru mai mare, prelungită cu o conductă de evacuare.

Acest montaj are drept scop provocarea unei scurgeri liniştite din hidrociclon a componentei concentrate Q_0 şi, deci, micşorarea efectului coloanei de aer.

Un brevet al societăţii Dorr (S.U.A. şi R. F. Germană) este arătat în fig. 17 şi 18. Orificiul de descărcare are sec-

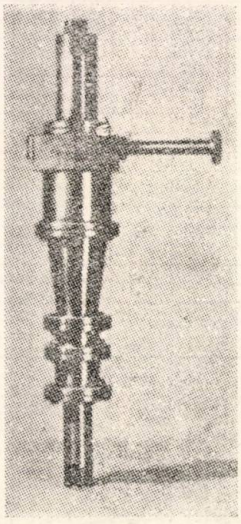


Fig. 16.

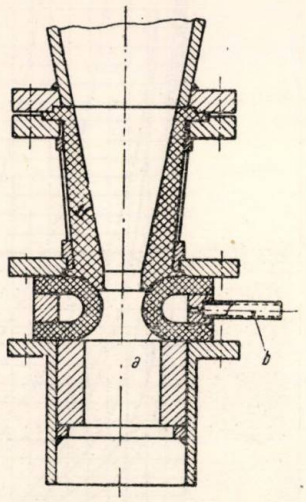


Fig. 17. Orificiu de descărcare cu secţiune reglabilă.

a — inel de cauciuc ;
b — conductă de aer comprimat.

ţiunea reglabilă, graţie unui inel de cauciuc, care poate fi dilatat prin insuflare de aer comprimat în spaţiul inelar dintre acesta şi peretele ştuţului de descărcare.

Reglajul acestui orificiu de descărcare se poate face şi automat. Fluctuaţiile debitului (sau presiunii de injecţie) deranjează starea de echilibru a regimului de funcţionare prin deranjarea coloanei de aer, care la un moment dat poate obstrua complet secţiunea orificiului de descărcare şi poate provoca o curgere pulsată. Acelaşi lucru se poate întîmpla

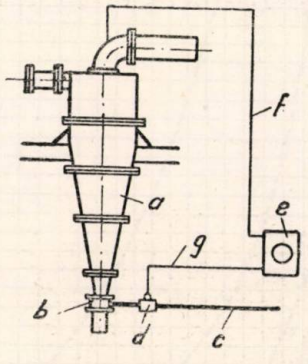


Fig. 18. Hidrociclon $D = 60$ cm, cu orificiu de descărcare reglabil prin comandă automată.

a — hidrociclon ; *b* — orificiu de descărcare reglabil ; *c* — conductă de aer comprimat ; *d* — ventil pentru reglarea presiunii aerului ; *e* — aparat de control ; *f* — conductă pentru înregistrarea variaţiei de presiune în coloana de aer ; *g* — conductă pentru comanda ventilului de reglaj.

cînd creşte prea mult concentraţia de substanţă solidă în componenta Q_0 eliminată prin orificiul de descărcare.

În asemenea cazuri se înregistrează o variaţie de presiune faţă de cea normală, în coloana de aer din miezul vîrtejului. În fig. 18 se arată cum se foloseşte această variaţie de presiune pentru comanda automată a reglării secţiunii orificiului de descărcare.

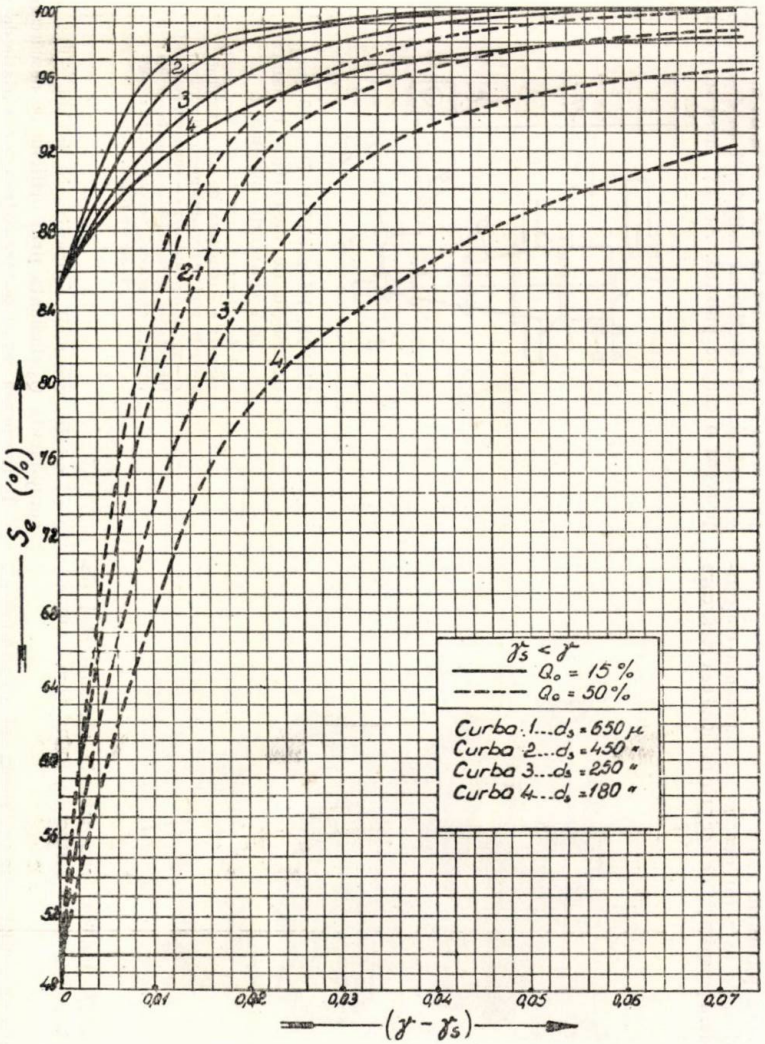

S_e (%)
$(\gamma - \gamma_s)$
$\gamma_s < \gamma$
Q_o = 15 %
Q_o = 50 %
Curba 1... d_s = 650 μ
Curba 2... d_s = 450 "
Curba 3... d_s = 250 "
Curba 4... d_s = 180 "

Fig. 19

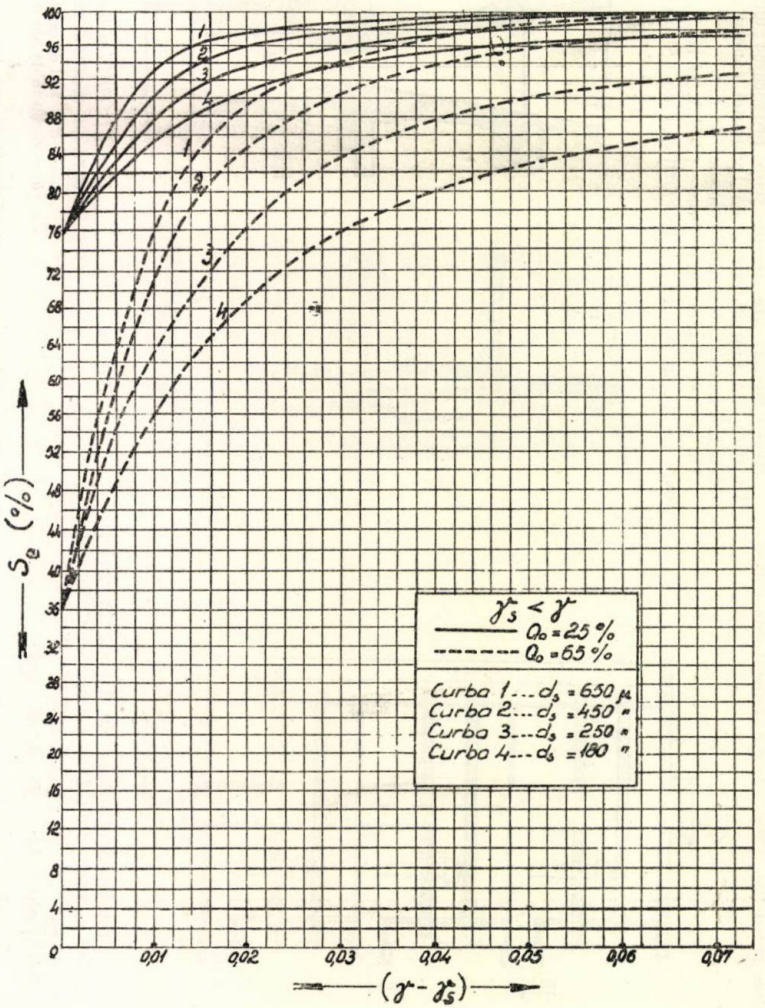

S_e (%)
$(\gamma - \gamma_s)$
$\gamma_s < \gamma$
Q_o = 25 %
Q_o = 65 %
Curba 1... d_s = 650 μ
Curba 2... d_s = 450 "
Curba 3... d_s = 250 "
Curba 4... d_s = 180 "

Fig. 20

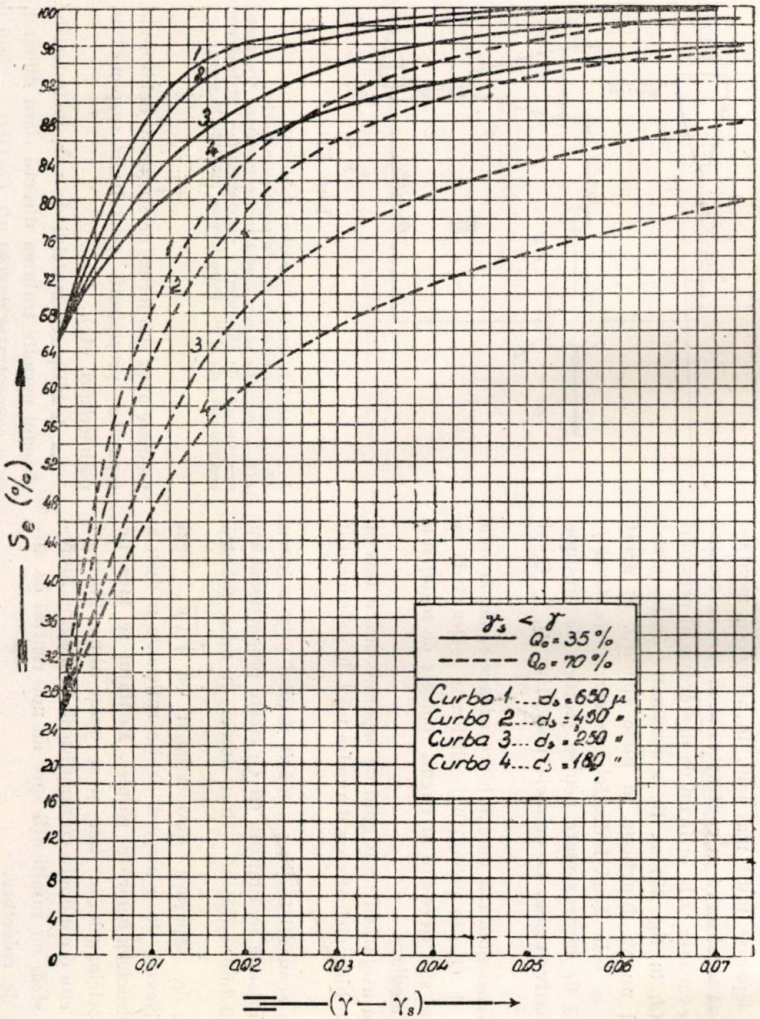

S_e (%)
$(\gamma - \gamma_s)$
$\gamma_s < \gamma$
$Q_o = 35\%$
$Q_o = 70\%$
Curba 1... $d_s = 650\,\mu$
Curba 2... $d_s = 430\,\mu$
Curba 3... $d_s = 250\,\mu$
Curba 4... $d_s = 180\,\mu$

Fig. 21

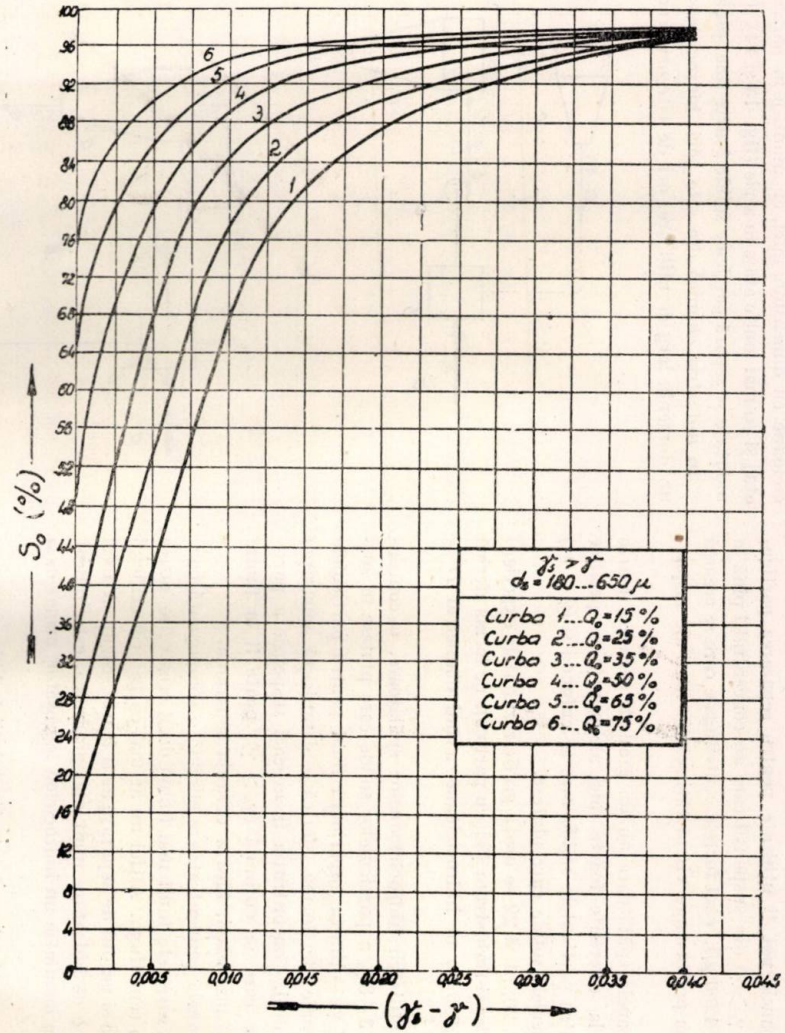

S_o (%)
$(\gamma_s - \gamma^s)$
$\gamma_s > \gamma$
$d_s = 180 \ldots 650\,\mu$
Curba 1... $Q_o = 15\%$
Curba 2... $Q_o = 25\%$
Curba 3... $Q_o = 35\%$
Curba 4... $Q_o = 50\%$
Curba 5... $Q_o = 65\%$
Curba 6... $Q_o = 75\%$

Fig. 22

Utilizarea hidrocicloanelor

Hidrocicloanele pot fi utilizate pentru separarea particulelor solide ($\gamma_s > \gamma$) din suspensii care au concentrații pînă la aproximativ 1200 g/l, căci forțele centrifugale care se creiază în hidrociclon pot învinge viscozități relativ mari ale suspensiilor.

Hidrocicloanele spălătoare au un grad de separare foarte bun, chiar la diferențe foarte mici ale greutăților specifice ($\gamma_s - \gamma$) pentru particulele solide care se cufundă și ($\gamma - \gamma_s$) pentru particulele solide care plutesc.

În fig. 19, 20, 21 și 22 se arată grafic rezultatele experiențelor lui Moder și Dahlstrom [3], cu particule de formă sferică ($d_s = 180...650$ μ) în hidrocicloane avînd diametrul $D =$ 7,6 cm.

În cazul utilizării hidrocicloanelor spălătoare, o concentrație peste 3—8 % a particulelor solide care plutesc în suspensie ($\gamma_s < \gamma$) — limita superioară fiind pentru particulele care se apropie de forma sferică — deranjează separarea în bune condiții. Concentrația în aceeași suspensie a particulelor solide care se cufundă ($\gamma_s > \gamma$), poate fi în limite incomparabil mai mari, fără a deranja separarea.

Hidrocicloanele concentratoare elimină o componentă concentrată Q_0, care este mult mai fluidă decît ceea ce se poate obține într-o centrifugă. Altfel nu ar mai curge prin orificiul de descărcare și gradul de separare ar fi foarte scăzut. Atunci cînd se cere o deshidratare mult mai puternică, este indicat a se utiliza în instalație un hidrociclon îngroșător, urmat de o centrifugă.

În fig. 23 se arată schemele a trei instalații de hidrocicloane : pentru limpezire, pentru concentrare sau pentru limpezire și concentrare concomitentă.

În cazul hidrocicloanelor montate în serie, se poate obține un grad de separare mult mai bun. În asemenea montaje trebuie însă să se observe ca contrapresiunea care se creiază la ștuțul de evacuare și la orificiul de descărcare al primului hidrociclon (*d*, în fig. 23) să fie aproximativ egale, altfel hidrociclonul nu va funcționa în bune condiții. În acest scop trebuie ca cele două hidrocicloane următoare (*e* și *f*, în fig. 23) să fie dimensionate pentru pierderi de presiune Δp aproximativ egale, la debitele respective $Q_i' = Q_e$ și $Q_i'' = Q_0$.

Dacă se dimensionează corect hidrocicloanele, împărțirea debitelor Q_e și Q_0 din primul hidrocliclon se reglează de la sine și nu mai sînt necesare în circuit robinete de reglaj sau pompe intermediare.

Necesitatea asigurării unui grad de separare bun a dus la construcții de hidrocicloane cu diametre mici, în detrimentul debitului.

În limitele economicității, s-a mărit debitul prin mărirea presiunii de injecție (reamintim că Q_i crește proporțional cu $\sqrt{\Delta p}$) aceasta îmbunătățind — însă numai în mică măsură — și gradul de separare (proporțional cu $\sqrt[4]{\Delta p}$, vezi formula 3). Nevoia de a asigura debite suficiente a dus la montajul hidrocicloanelor în paralel. Montajul se face fie așezînd hidrocicloanele în linie și se unesc alimentările și evacuările în cîte o conductă cu ramificații, fie așezînd hidrocicloanele în stea, cu ramificații spre un nod central de alimentare sau de colectare.

În fig. 11 se arată montajul în paralel al unei baterii de 6 hidrocicloane, construite din porțelan.

În fig. 24 se arată schematic un montaj în paralel al unei baterii de 6 hidrocicloane, într-o carcasă metalică comună.

Construcțiile moderne au ajuns la baterii de multihidrocicloane cu dimensiuni mici, cu montaje în paralel pe fiecare etaj și cu mai multe etaje în serie (fig. 13 și 14). Cu asemenea montaje se separă particule solide foarte fine, pînă la 3...5 μ.

În industria chimică din alte țări, hidrociclonul și-a găsit un domeniu larg de utilizare, ori de cîte ori produsele inter-

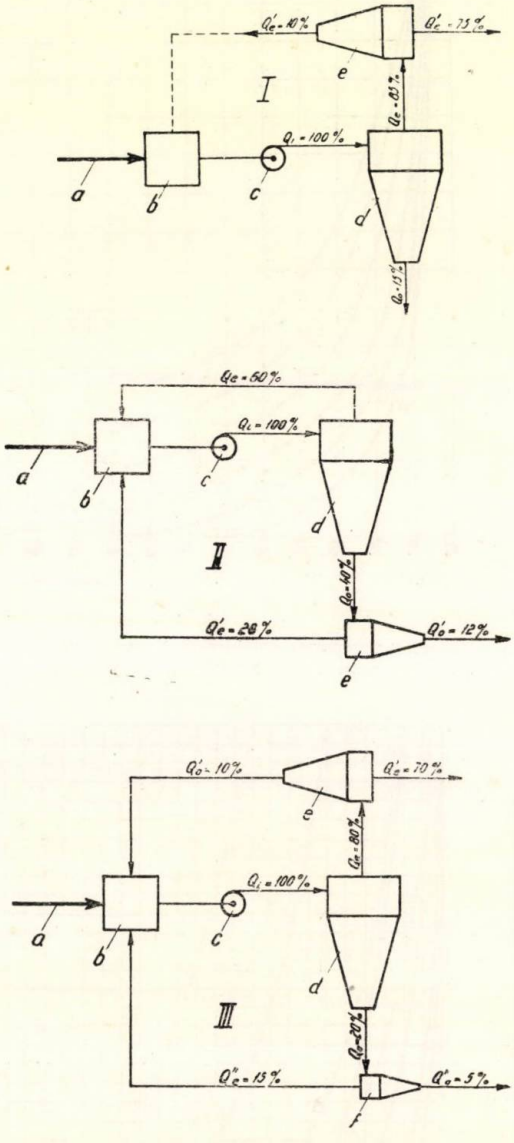


Fig. 23

I — instalație pentru limpezirea lichidului;
II — instalație pentru concentrarea suspensiei;
III — instalație pentru limpezire și concentrare concomitentă;
a— conductă de alimentare a suspensiei; *b*— vas de alimentare; *c*— pompă centrifugală, *d*,*e* și *f*— hidrocicloane montate în serie.

mediare apar sub forma de suspensii lichid-solid, care trebuie separate (precipitări, cristalizări, suspensii în condensate, polimerizări, etc).

La desnisiparea laptelui de var, în industria sodei, hidrociclonul permite tratarea directă (fără diluare) a unui lapte cu o concentrație de 380 g/l $Ca(OH)_2$, față de 150 g/l cît permit clasoarele obișnuite.

O largă utilizare a găsit hidrociclonul și în epurarea continuă a apelor de spălare la tratarea noroaielor.

Pentru epurarea apelor de răcire la instalațiile industriale, hidrociclonul înlocuiește cu mult succes bazinele de decantare, care necesită mult spațiu și investiții costisitoare.

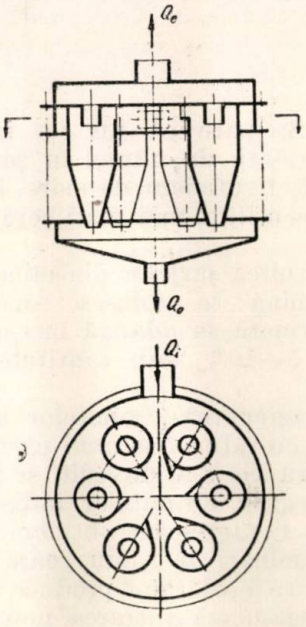


Fig. 24

De asemenea, hidrociclonul își găsește aplicație pentru prepararea materiilor prime (separare, sortare, îngroșare).

În alte industrii, hidrociclonul este tot atît de larg răspîndit:

— în industria cimentului, pentru prepararea materiilor prime și separarea granulațiilor mari din nămoluri;

— în industria metalurgică, pentru spălarea minereurilor de staniu, plumb, hematite, pirite, etc.;

— în industria alimentară a luat o largă dezvoltare în fabricarea amidonului, pentru separarea lui de particulele de gluten și pentru concentrarea laptelui de amidon;

— în industria minieră, pentru separarea de steril și cenușă a cărbunelui mărunt și pentru spălarea, sortarea și îngroșarea concentratelor de flotație.

Avantajele mari ale hidrocicloanelor, neatinse de nici un alt utilaj, sînt:

— grad de separare bun la separarea fracțiunilor fine (3...60 μ), unde nici un alt clasor dintre utilajele cunoscute nu mai dă rezultate bune;

— ocupă spațiu mic, avînd dimensiuni reduse pentru debite mari (un hidrociclon avînd diametrul $D = 35$ cm tratează la presiuni reduse, pînă la 100 m³/h suspensii.

În țara noastră, din păcate, continuă să persiste o oarecare reținere pentru utilizarea hidrocicloanelor, cel puțin — din cîte cunosc — în industria chimică.

Acest articol are drept scop să pună la îndemîna cercetătorilor și proiectanților noștri documentația necesară pentru răspîndirea unui utilaj, care va putea aduce serioase economii de investiții în industria țării noastre.

Notații. (în ordinea în care se întîlnesc în text):

γ_s — greutatea specifică a particulelor solide (g/cm³);
γ — greutatea specifică a lichidului (g/cm³);
d_s — diametrul unei sfere echivalentă cu particula solidă (μ);
μ — microni;
D — diametrul interior al mantalei cilindrice a hidrociclonului (cm);
Δp — pierderea de presiune (rezistența) hidrociclonului (m coloană apă);
S_i — concentrația de substanță solidă în Q_i (g/l);
Q_0 — debitul componentei concentrate a suspensiei eliminată prin orificiul de descărcare (% din Q_i);
Q_e — debitul componentei limpezite a suspensiei eliminată prin ștuțul de evacuare (% din Q_i);
S_e — concentrația de substanță solidă în Q_e (% din S_i);
S_0 — concentrația de substanță solidă în Q_0 (% din S_i);
Q'_i, Q'_2, Q'_0 — debitele respective la hidrociclonul al doilea dintr-o instalație în serie;
Q''_i, Q''_e, Q''_0 — debitele respective la hidrociclonul al treilea dintr-o instalație în serie.

Bibliografie:

[1] *Driessen M. G.*: Thèorie de l'écoulement dans un cyclon, Revue de l'Industrie Minérale, nr. 566/1951.
[2] *Malahovski N. M.*: Despre calculul teoretic al hidrocicloanelor, Ugoli, nr. 7, 1951.
[3] *Moder J. J.* și *Dahlstrom D. A.*: Fine size, close-specific-gravity solid separation with the liquid-solid-cyclone, Chemical Engineering Progress. nr, 2, 1952.
[4] *Kelsall D. F.*: The notion of solid particles in a hydraulic cyclon, Chemical and Process Engineering, nr. 5, 1952.
[5] *Hesling S.*: Liquid cyclones, Chemical and Process Engineering, nr. 9, 1952.
[6] *Tarjan Gustav*: Teoria și aplicarea în practică a hidrociclonului, Magyar Kémikusok Lapja, nr. 9, 1952.
[7] *Winkler W.*: Die Aufbereitung des Fein — und Feinstkornes, Bergbautechnik, nr. 2, 1953.
[8] *Trawinski H.*: Der Hidrozyklon als Hilfsgerät zur Grundstoff Veredelung, Chemie Ingenieur Technik, nr. 6, 1953.
[9] *Zoltan S.* și *Sandor N.*: Separarea și purificarea amidonului în hidrocicloane. Elelmenzési Ipar, nr. 8, 1954.
[10] *Hoffmann Ed.*: Aufbereitung von Feinkohle in Hoch-Mittel und Niederdruckzyklonen, Glückauf, nr. 39—40, 1954.
[11] *Verstappen L.*: Application de la technique de l'hydrocyclonage en cimenterie, Industrie Chimique Belge (XXVII-e Congrès), vol. III, 1954.
[12] *Pantoflicek J.*: Hidrociclonul, Strojirenstvi, nr. 3, 1955.
[13] *Fontein F. J.*: Stand der Entwicklung und Anwendung von Hydrozyklonen, Chemie Ingenieur Technik, nr. 4, 1955.
[14] *Trawinski H.*: Multihydrozyklonen neuester Bauart, Chemie Ingenieur Technik, nr. 4, 1955.
[15] *Berline R.*: Les filtrations spéciales en technique industrielle. Génie Chimique, nr. 5, 1955.
[16] *Bauman K.*: Der Hydrozyclon als Klassiergerät für Kreide-Kaolin- und Tontrüben, Silikattechnik, nr. 6, 1955.
[17] *Bonnard B.*: Ecrémage des 0,3—2 mm du lavoir Freyning par cyclonage en eau claire, Revue de l'Industrie Minérale, nr. 617, 1955.

PROGRESE IN FABRICAREA BICROMATULUI DE SODIU

Ing. A. HERZ

Industria bicromaților este relativ veche, primele instalații industriale pentru producerea lor fiind inființate la mijlocul secolului trecut.

La început, s-a folosit ca oxidant alcalin salpetrul, apoi s-a început folosirea oxigenului din aer pe lîngă dezagregatul alcalin. Mai tîrziu s-a adăugat var pentru a se obține o topitură mai poroasă și afînată, înlesnind pătrunderea oxigenului și servind totodată pentru legarea aluminei și silicei din minereu. Această dezagregare avînd la bază formula :

$$2\,(Fe\,OCr_2\,O_3) + 4\,Na_2\,CO_3 + 7\,O \rightarrow Fe_2\,O_3 + 4\,Na_2\,Cr\,O_4 + 4\,CO_2$$

servește și astăzi în majoritatea fabricilor de bicromat pentru transformarea cromului din minereul de crom, în monocromat. Adaosul de var s-a dovedit foarte potrivit atîta timp cît s-a lucrat cu cuptoarele cu vatră manuale sau cu cuptoare unde materialul este expus unei amestecări forțate mecanice.

Odată cu intensitatea în folosință a cuptoarelor rotative în industria bicromaților, s-a dovedit că amestecurile preparate cu adaos de var nu sînt folosite din cauza aglomerărilor și lipirilor formate în cuptor. Aceste aglomerări se produc din cauză că varul în atmosfera de CO_2 a cuptorului rotativ trece temporar în carbonat de calciu, care formează cu carbonatul de sodiu un amestec eutectic, cu punct de topire 780°C.

Deoarece folosirea cuptoarelor rotative are multe avantaje, s-au elaborat metode noi pentru pregătirea șarjelor, care nu se mai aglomerează în cuptor.

Incercările în această privință au fost încununate de succes în două direcții :

a) Inlocuirea varului în șarje cu dolomită.

b) Reintroducerea noroaielor verzi în amestecul de dezagregare.

Folosirea dolomitei are dezavantajul că cere mult combustibil, necesitînd căldură pentru descompunerea dolomitei și totodată pentru menținerea unei temperaturi ridicate față de dezagregarea cu var ; are însă avantajul că, cromatul de calciu insolubil în apă se formează în cantități mai reduse.

Și a doua metodă a fost încercată în țară, însă rezultatele nu au fost satisfăcătoare, deoarece tendința de lipire a topiturii nu s-a redus în mod simțitor, iar uscarea noroiului s-a făcut mai greoi și costisitor, astfel că a fost abandonată. Se pare că nu s-a imtrodus o cantitate suficientă de nămol în șarjă pentru a obține un efect suficient de mare, iar uscarea nămolului în cantități mai mari cere aparatură specială.

Pentru alcătuirea șarjelor din minereurile sărace în alumină se folosesc amestecuri în care soda calcinată se adaugă într-o cantitate care este cu 5—10% sub cantitatea teoretic calculată.

Pentru dezagregarea cromitelor aluminoase este necesară introducerea unui exces de sodă calcinată, lucru ce s-a dovedit și la noi cu ocazia dezagregării cromitelor indigene. Printr-o astfel de dezagregare obținem în soluție cromați și aluminați de sodiu, care la prelucrare ulterioară a leșiilor pot produce dificultăți. Aluminatul îngreuiază filtrarea noroaielor, iar la transformarea monocromatului în bicromat formează precipitate coloidale, împiedicînd cristalizarea bicromatului de sodiu.

Pentru eliminarea acestui inconvenient, procedeul clasic prevede trecerea topiturii în autoclave, făcîndu-se extracția topiturii în autoclave la 3—5 at. Prin această metodă se pot obține noroaie ușor filtrabile, care se spală ușor, iar leșiile obținute sînt suficient de curate pentru prelucrare.

O altă metodă folosită în ultimul timp pentru ușurarea filtrării noroaielor este saturarea cu bioxid de carbon. Prin aceasta se precipită carbonatul de calciu, și alumina hidratată prin descompunerea parțială a aluminatului de sodiu. Totodată, o parte a cromatului de calciu se transformă în Na_2CrO_4 solubil. După filtrare, leșiile sînt tratate în prealabil cu acid sulfuric, obținînd un precipitat, care după presare în filtru presă este o pastă conținînd Al_2O_3 și cromat de sodiu impurificat cu silice, CaO și MgO, și care se întrebuințează în industria pielăriei.

O metodă interesantă este precipitarea aluminei hidratete din leșia de cromat prin adaos de bicromat de sodiu. Dacă bicromatul se adaugă lent, precipitarea aluminei se face sub formă cristalină, ușor filtrabilă.

$$2NaAlO_2 + 2H_2O \rightarrow Al_2O_3.3H_2O + 2NaOH$$

$$2NaOH + Na_2Cr_2O_7 \rightarrow 2Na_2CrO_4 + H_2O$$

Astfel se poate obține alumină hidratată odată cu cromați de sodiu.

Pentru obținerea aluminei împreună cu bicromatul, s-a propus folosirea bauxitei ca material de diluare în loc de dolomită, astfel ca

să se poată obține în cuptor, simultan aluminat de sodiu și bicromat de sodiu, adăugînd sodă suficientă pentru formarea cromatului din cromită și aluminatului conținut în cromită și din bauxită. Aluminatul de sodiu format, care are un punct de topire înalt, servește ca material inert față de topitura de cromat.

Pentru trecerea cromatului de sodiu în bicromat, metodele aplicate sînt mai variate.

Procedeul clasic este folosirea acidului sulfuric pentru acest scop, o metodă ușor de executat, care din această cauză, cu toate că se obține pe lîngă bicromat o cantitate apreciabilă de sulfat de sodiu cu valoare redusă, pare a fi și astăzi cel mai mult folosit.

Intr-un timp s-a folosit în metoda pentru producerea bicromatului reacția cu clor :

$$6Na_2CrO_4 + 3Cl_2 \rightarrow 3\ Na_2Cr_2O_7 + 5\ NaCl + NaClO_3$$

Se pare însă că această metodă, cu toate că producea ca produs auxiliar cloratul foarte valoros, a fost abandonată din cauza dificultăților de execuție.

Altă metodă folosită și pe scară industrială se bazează pe reacția :

$$Na_2CrO_4 + NH_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2CrO_4 + 2Na\ HCO_3$$

$$(NH_4)_2CrO_4 + 2Na_2CrO_4 \rightarrow Na_2Cr_2O_7 + NH_3 + 2H_2O$$

După acest procedeu nu rezultă deșeuri, dar reacția nu decurge cantitativ și bicromatul obținut conține totdeauna și monocromat. Bicromatul se reintroduce în proces. Amoniacul este de asemenea, ca și CO_2, recirculat. Pierderile de NH_3 sînt inevitabile.

Reacția este reversibilă și la tratarea monocromatului cu bioxid de carbon :

$$2Na_2CrO_4 + 2CO_2 + H_2O \rightarrow Na_2Cr_2O_7 + 2NaHCO_3$$

Bicarbonatul după calcinare reintră în cuptorul de dezagregare.

Presiunea favorizează formarea bicromatului, dar chiar la presine mai ridicată se obține numai o transformare parțială.

O altă propunere, care n-a fost probabil aplicată industrial, este folosirea acidului fluorhidric pentru obținerea bicromatului.

In ceea ce privește aplicarea metodelor înaintate, se cunosc schemele de fabricație a mai multor uzine.

In Germania s-au construit fabrici în care s-a încercat extragerea cromului din cromită, la maximum. Astfel, la Lewerkusen se face dezagregarea în 3 trepte în cuptoare rotative, adăugînd numai o parte din soda necesară stoechiometric la primele 2 faze, iar dolomită se adaugă numai la ultima fază, cînd se dozează și restul sodei. Transformarea monocromatului în bicromat se face în această uzină cu acid sulfuric.

In uzina Merdingen, dezagregarea se face într-un cuptor inelar cu agitare mecanică, dezvoltată din vechile cuptoare cu vatră rotativă, folosind varul ca adaos inert.

Bicromatul se produce din leșiile de monocromat prin transformarea cu bioxid de carbon în autoclave la presiune pînă la 16 at, în 2 faze succesive.

Ambele procese de prăjire permit o dezagregare înaintată a cromitelor, cer însă o aparatură complicată și manipulare pretențioasă.

Schema tehnologică de principiu a uzinei descrise în „Tehnologia Sărurilor Minerale" de Pozin este foarte asemănătoare cu schema uzinei noastre.

Cele două scheme de principiu puse în paralel în schema nr. 1, arată această asemănare a schemei noastre cu schema de principiu a uzinei mari, bine pusă la punct.

Randamentul de fabricație scăzut și variația calității produsului finit, deci se datoresc mai puțin liniei tehnologice prevăzute pentru această uzină, decît unor abateri de la linia tehnologică fixată inițial. Astfel, s-a abandonat faza autoclavării, a cărei importanță a fost arătată mai sus, o lipsă care se resimte în special la prelucrarea concentratelor indigene, bogate în alumină. In locul autoclavelor se încearcă eliminarea aluminei prin introducerea acidului sulfuric în noroaie, ceea ce nu produce întotdeauna o precipitare completă, dar întotdeauna se formează gips în leșia galbenă, care înfundă țevile evaporatoarelor cu o crustă foarte greu de eliminat.

Pulverizatoaerle asupra filtrelor rotative, din cauza unor dificultăți de exploatare, ușor de eliminat, au fost înlocuite cu simple jghiaburi care nu pot asigura o spălare bună.

Menținerea concentrației prescrise în faza I-a de evaporare și scurtarea timpului de sedimentare a leșiilor de bicromat, are o influență nefavorabilă asupra calității producției.

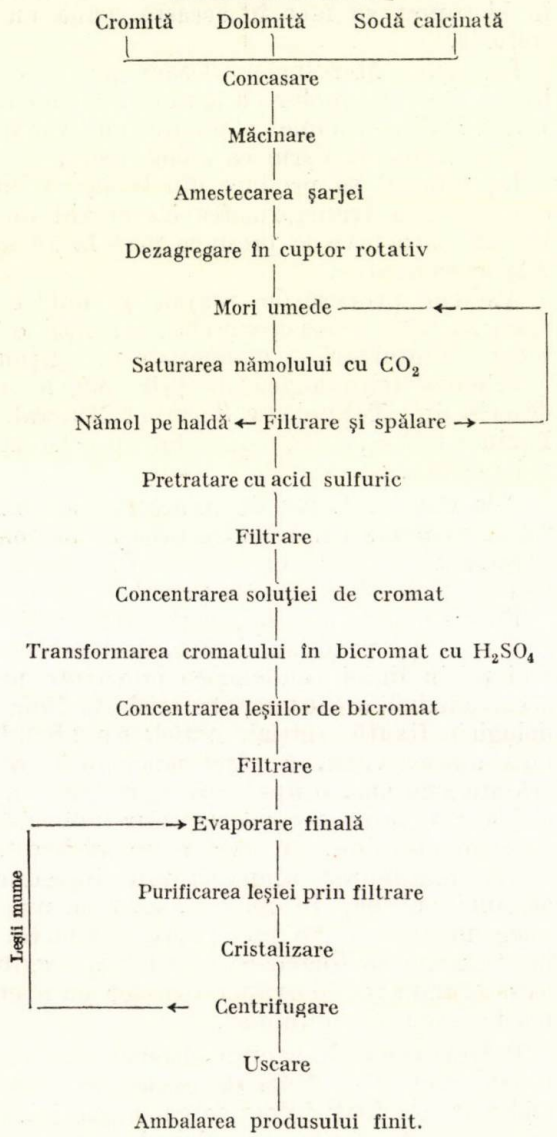
Intr-o altă uzină mare se folosește aceeași schemă, cu unele îmbunătățiri. Una dintre aceste deosebiri constă în refolosirea nămolului uscat la alcătuirea șarjelor într-o proporție dominantă. A doua deosebire este că topitura intră direct în extractoare cu fund fals, dispuse în contracurent, obținînd o soluție aproape saturată de cromat de sodiu.

Precipitarea aluminei se face prin adaos lent de bicromat de sodiu.

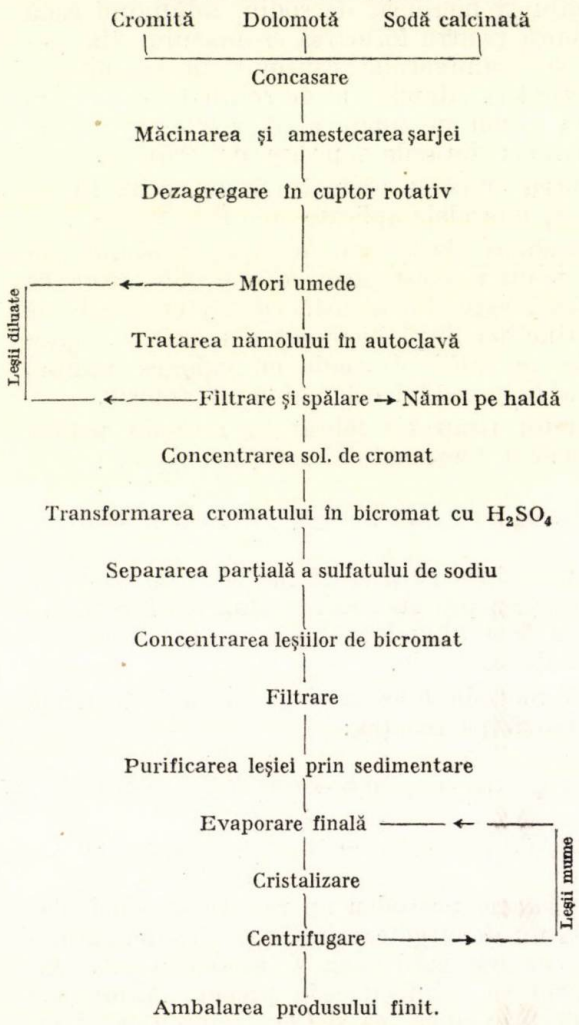
In urma folosirii extractoarelor respective, cu obținerea soluțiilor de cromat concentrate, se elimină faza de evaporare a leșiilor de cromat alcalin.

In această uzină se recuperează și sulfatul de sodiu cromos, prin reducere cu bioxid de sulf și precipitarea hidroxidului de crom cu sodă

Schema din „Pozin"



Schema din uzina noastră



calcinată. Această metodă este identică cu cea aplicată de noi, cu o singură diferenţă, că noi am procedat la rece, obţinînd sare Glauber cu 10 mol apă, la cristalizarea sulfatului, iar în uzina de mai sus, sulfatul se separă anhidru prin evaporarea la cald a soluţiilor, în evaporatoare din cupru cu circulaţie intensă.

Pentru reducerea preţului de cost şi pentru a rezolva problema depozitării noroaielor, în ultimul timp s-au făcut propuneri de folosirea noroaielor verzi. Astfel se propune folosirea nămolului ca strat de protecţie anticorosiv, fie ca nămol umed în anumite locuri, fie ca nămol calcinat la 1000°C ca vopsea, cu un liant adecuat — folosind puterea pasivisantă a compuşilor de crom. A fost încercată folosirea noroaielor pentru neutralizarea apelor reziduale, acide, urmărind recuperarea cromitei nedescompuse.

Am încercat folosirea nămolului ca adaos la vopsele de pămînt. După sedimentarea noroiului, fără altă tratare, am obţinut o vopsea, care după uscare se colorează în galben deschis plăcut.

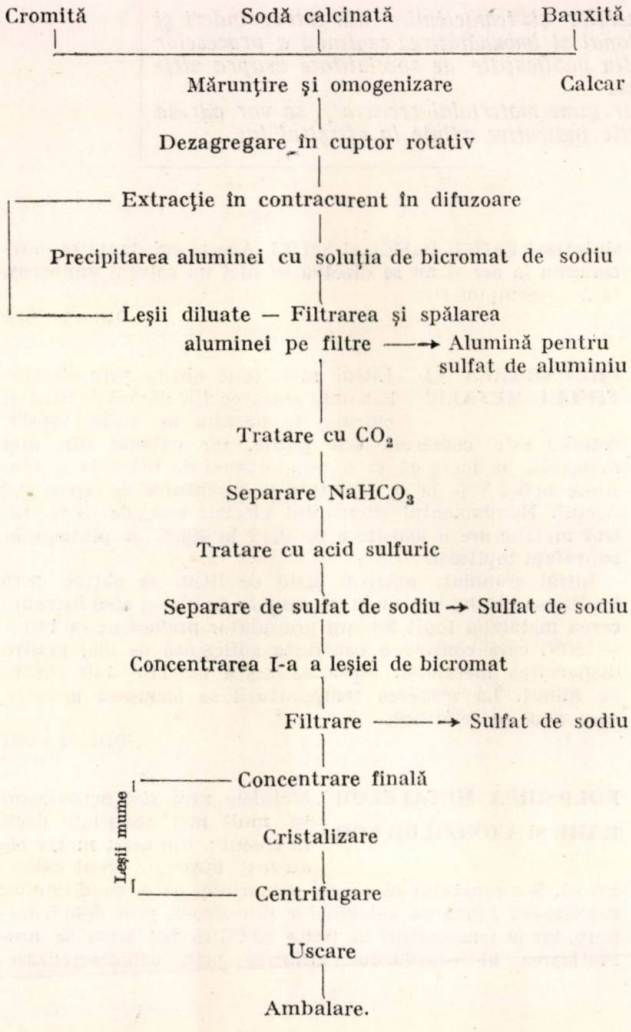
Părţile nisipoase astfel separate ar putea găsi folosinţă în construcţiile din apropiere.

In dezvoltarea fabricaţiei, ideea de a lega fabricarea aluminei hidratate cu fabricarea bicromatului de sodiu este foarte atrăgătoare, în special în condiţiile existente în uzina noastră.

Pe baza celor arătate mai sus am întocmit schema tehnologică nr. 2

Alcătuirea schemei se face deci cu ajutorul bauxitei la care se adaugă cantitatea de cal car necesară insolubilizării siliciei din bauxită şi cromită. Introducerea materialului în cuptor poate să se facă umed sau uscat.

Schema 2



Extracţia topiturii se va face avantajos în extractoare aşa cum este descrisă la fabricarea aluminei. Noroiul obţinut va conţine tot Fe_2O_3 din bauxită şi cromită, precum şi calcar şi silice, care sînt materiale necesare în furnal pentru sgurificare. Deci acest noroi ar putea fi folosit ca materie primă în furnalele înalte. Se presupune că, conţinutul de crom nu va influenţa negativ procesul, ci din contră, ar putea înnobila fonta.

Precipitarea aluminei hidratate se face cu bicromat de sodiu.

Separarea completă a aluminei de cromat se va face pe filtre.

Monocromatul obţinut trebuie transformat în bicromat. Din cauză că în uzină noastră vom avea mari cantităţi de CO_2 din cuptoarele de var, la alcătuirea schemei am presupus că ar putea fi avantajoasă folosirea bioxidului de carbon pentru trecerea parţială a monocromatului în bicromat. Transformarea finală se face cu ajutorul acidului sulfuric, considerînd că tratarea la presiuni mari cu CO_2 concentrat este mult mai costisitoare.

Evaporarea finală, cristalizarea şi centrifugarea bicromatului urmează să se facă pe cale obişnuită.

Concluzii

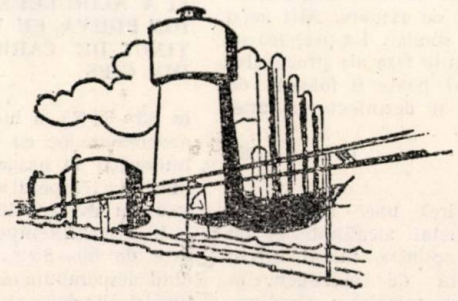
S-a arătat că au fost găsite metode de folosire a noroaielor verzi, care pînă în prezent au fost neîntrebuinţate. Aplicarea acestor metode va putea contribui la reducerea preţului de cost al bicromatului.

Prin cuplarea fabricării bicromatului cu producerea aluminei hidratate, am putea obţine nu numai bicromat de sodiu cu un preţ mai scăzut, dar şi o cantitate de alumină hidratată ieftină.

Pentru aplicarea acestei tehnologii mai există condiţii favorabile în uzina noastră.

Bibliografie

[1] *Pozin*: Tehnologia sărurilor minerale.
[2] *Ullman*: Enciklopädie der Technischen Chemie.
[3] *Kirk-Othmar*: Enciclopedia of Chemical Tehnology.
[4] *Sturc I.* : Folosirea deşeurilor de la fabricarea bicromaţilor, Chemiczny Przemysl,nr 10, 1954.



DOCUMENTARE

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat, se vor adresa redacției indicînd titlul materialului și numerile indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie Anorganică

UTILIZAREA ȘI PREPARAREA PERCLORATULUI DE AMONIU

Percloratul de amoniu poate fi întrebuințat ca propulsant pentru avioane cu reacție și pentru rachete, fiind superior în această privință percloratului de potasiu.

Percloratul de amoniu este un compus relativ nestabil și ușor inflamabil care se descompune în jurul lui 200°C. Stabilitatea percloratului de amoniu crește foarte mult, dacă conține cantități foarte mici de apă, 0,02—0,5 %. Impurități metalice, în special cuprul accelerează descompunerea, din care motiv pentru uscare și ambalare se întrebuințează vase confecționate din oțel anticorosiv.

După cercetări într-o stație pilot timp de cinci ani, procedeul a fost pus la punct și se construiește o fabrică cu o capacitate zilnică de 40 t. Percloratul de amoniu se prepară prin reacția amoniacului, acidului clorhidric și a percloratului de sodiu. Operația se execută într-un vas cu cămașă dublă, avînd o înălțime de 2,6 m diametru de 3,5 m. La prima fază se desăvîrșește reacția și se reglează pH-ul definitiv. Urmează apoi cristalizarea, spălarea și uscarea cristalelor pînă la o umiditate de 0,02 %.

010—1—088

INTREBUINȚAREA INDUSTRIALA A OZONULUI

Ozonul poate fi întrebuințat ca agent de oxidare pentru numeroase produse. Folosirea ozonului este avantajoasă datorită potențialului înalt de oxidare și că oxidările pot fi executate la temperaturi și presiuni reduse. Generatoare de ozon sînt construite actualmente cu o capacitate de pînă la 5 000 kg/zi O_3. Ca materie primă pentru ozon se întrebuințează fie aer, fie oxigen, care se recirculă, sau se întrebuințează apoi pentru alte scopuri. Avînd în vedere că, generatoarelor de ozon nu au piese mobile, durata lor de funcționare se apreciază la circa 25 ani. Ele sînt construite din fascicule de țevi din oțel. In tubul de oțel este introdus un tub de sticlă, a cărei suprafață este acoperită cu o substanță conducătoare de electricitate. Intre partea exterioară a tubului de sticlă și tubul de oțel au loc descărcări electrice opace, prin care se formează ozon. Pentru obținerea unei cantități de 1 kg ozon din aer, în diluție de 1 %, este necesară la o tensiune de 15 000 V, 16—18 kWh. Din oxigen se poate obține un ozon de 2 % folosind 8—9 kWh/kg O_3.

Prin oxidarea acidului oleic cu ozon se obține în mod foarte rentabil acid pelargonic și acid azelaic. In acest caz, ozonul este mai ieftin, decît ori ce alt agent de oxidare. Alți acizi grași pot fi scindați oxidativ în mod similar. La prepararea cortizonei, ozonul se folosește la anumite faze ale procesului ca agent selectiv de oxidare. Ozonul poate fi folosit, de asemenea, cu succes la purificarea și dezinfectarea apei potabile.

010—1—089

CLORURILE HIDRURILOR METALELOR ALCALINOTEROASE

La topirea unei hidruri a unui metal alcalinoteros cu clorura aceluiași metal, într-o atmosferă de hidrogen, la 900°C, se formează clorurile hidrurilor metalelor alcalinoteroase, sub formă de plăci, asemănătoare cu mica. S-au sintetizat CaHCl, BaHCl, și SrHCl. Aceste substanțe se descompun la aer și nu se dizolvă în nici un solvent cunoscut, fără descompunere.

010—1—090

PREPARAREA LITIULUI METALIC

Litiul metalic se obține prin electroliza unui amestec din clorură de litiu și clorură de potasiu în stare topită. Anodul este construit din grafit, iar catodul din oțel maleabil. Se lucrează la o temperatură de 404°C. la o tensiune de 5,2 V și la o densitate a curentului de circa 0,6 A/cm². Randamentul curentului electric este de 76 %. Litiul metalic are o densitate de 0,49 la 400°C și plutește la suprafața topiturii.

Litiul granulat, așazisul nisip de litiu, se obține prin încălzirea litiului sub un strat subțire de ulei și apoi introducerea metalului topit într-un granulator preîncălzit la 140—150°C care conține o cantitate suficientă de ulei pentru dispersarea metalului. Masa se agită cu 110—140 turații pe minut. La scăderea temperaturii se formează granule, care apoi se solidifică.

010—1—091

FOLOSIREA METALELOR RARE ȘI A OXIZILOR LOR

Metalele rare sînt actualmente mult mai accesibile decît în trecut; din acest motiv ele au fost încercate drept catalizatori. S-a constatat că oxizii samariului și a neodimiului, catalizează formarea aldehidelor din alcooli prin dehidrogenare, iar la temperaturi de peste 500°C ei pot servi la aromatizarea hidrocarburilor alifatice prin dehidrociclizare.

PREPARAREA HIDROXILAMINEI

Dacă un amestec de oxid de azot și hidrogen trece prin acid clorhidric 10 % în prezența unui catalizator de platină, activat cu hidrogen, se obține un randament de 67—70 % clorhidrat de hidroxilamină. Aceasta are o puritate de 96 %. Dacă se întrebuințează în loc de acid clorhidric, acid sulfuric sau fosforic, rezultă sărurile acide de hidroxilamină respective cu randamente de 45—53 %.

In prezent hidroxilamina se obține prin hidroliza acidă a nitroparafinelor.

010—1—092

FABRICAREA SULFULUI ȘI A ACIDULUI SULFURIC DIN PIRITĂ, CU UN CONȚINUT DE CARBUNE, ȘI DIN GIPS

Pentru obținerea sulfului și a acidului sulfuric se recomandă brichetarea unui amestec din 40 % gips, 51 % pirită și 9 % cărbune. Randamentele cele mai ridicate în sulf (pînă la 83—84 %) și hidrogen sulfurat în gaze, se obțin dacă arderea are loc cu ajutorul aerului umed (sau cu aer umed îmbogățit în oxigen). Brichetele se încălzesc întîi treptat mărind temperatura de la 600°C cu 20 ... 25°C pe oră, în vederea evitării distrugerii brichetelor, pînă la 900 ... 950°C.

La această temperatură, gradul de descompunere a gipsului este de 80—88 %. Apoi se calcinează la 1100 ... 1150°C cînd descompunerea atinge 96—97 %. Amestecul de gaze de încălzire trebuie să conțină 8—12 % apă sau chiar și mai mult. Printr-un adaos de oxigen reacția poate fi intensificată, însă

gazele reziduale nu trebuie să conţină mai mult de 1—1,5 % O. Descompunerea gipsului este facilitată prin mărirea cantităţii de cărbune sau în prezenţă de oxid de aluminiu.

Pentru arderea hidrogenului sulfurat, obţinut din reacţie, se întrebuinţează bauxită drept catalizator.

010—1—093

PROCEDEU DE OBŢINERE A ELECTROZILOR DE CĂRBUNE Pentru prepararea masei de electrozi din material conţinînd cărbune şi lianţi obişnuiţi, de exemplu smoală moale, la aceasta din urmă se adaugă acid clorhidric sau clorură care scindează acidul clorhidric la reacţia cu liantul. Liantul se amestecă mai înti cu adaosuri conţinînd clor, iar apoi cu material de umplutură; sau se amestecă materiale de umplutură cu liantul şi apoi cu adaosurile conţinînd clor.

010—1—094

PREPARAREA HIDROGENCARBONILULUI DE COBALT ŞI A DICOBALTOCTACARBONILULUI Acetatul de cobalt şi piridina reacţionează cu oxidul de carbon cu un conţinut de 15—30 % hidrogen la 150... 200°C şi la presiunea de 200 at. formînd cobalt-tetracarbonilat de piridiniu $[C_5H_5NH]^+[Co(CO)_4]^-$. Dacă acest compus se tratează cu acid sulfuric diluat se formează hidrogencarbonilul de cobalt liber, HCo(CO) cu un randament de 80 % pe lîngă dicobalt-octacarbonil $Co_2(CO)_8$. Cu ajutorul acestei metode se pot prepara în laborator cantităţi mari de compuşi carbonilici ai cobaltului. In loc de acetat de cobalt se pot folosi pentru prepararea acestor compuşi şi sărurile de cobalt ale acizilor tari care reacţionează însă mult mai lent.

010—1—095

UN NOU ACID AL FOSFORULUI Oxiclorura de fosfor reacţionează cu acidul fosforic prin formarea acidului izohipofosforos care poate fi considerat drept anhidridă mixtă a acizilor fosforos şi ortofosforic. Acest acid este izomer cu acidul hipofosforos şi este al cincilea acid al fosforului care are 2 atomi de fosfor în molecula lui. Reacţia are loc în soluţie apoasă.

010—1—096

AZOTUL GREU Azotul natural constă din 99,6 % ^{14}N şi 0,4 % ^{15}N. Azotul cu greutatea moleculară 15 prezintă un interes deosebit la producţia izotopului de uraniu cu greutatea moleculară 233 care se obţine din toriu. In acest scop, azotatul de toriu este bombardat cu neutroni, care însă sînt absorbiţi într-o măsură mare şi de azotul 14 din radicalul NO_3. Captarea neutronilor este mult mai redusă la azotul 15 şi din acest motiv, azotatul de toriu care urmează să fie transformat în sare de ^{233}U se prepară cu acid azotic din azotul greu. Recent a reuşit prepararea acidului azotic care conţine din atomii de azot prezenţi, 99,8 % azot greu.

In afară de această întrebuinţare, ^{15}N poate fi folosit şi în biologie pentru cercetarea metabolismului compuşilor azotaţi.

010—1—097

INSTALAŢII INDUSTRIALE PENTRU RECUPERAREA URANIULUI Recent s-a construit o instalaţie industrială pentru recuperarea uraniului din combustibil atomic epuizat.

Caracteristica cea mai importantă a acestei instalaţii este că menţinerea aparaturii care conţine substanţele radioactive nu se execută prin telecomandă, ci reparaţiile necesare se fac direct, deoarece s-a reuşit decontaminarea aparaturii prin mijloace chimice. Prin tratarea succesivă a aparatelor cu soluţii fierbinţi de: acid azotic 10 %, acid citric 10 %, acid tartric 2,5 % cu un adaos de 10 % hidroxid de sodiu şi din nou acid citric 10 %, intensitatea radiaţiei coboară de la 4,5 r/h la 0,05 r/h. In afară de aceste soluţii se mai folosesc şi soluţii de acid oxalic 10 %, acid periodic 0,003 molar şi soluţii de acid azotic 20 % cu un adaos de 3 % fluorură de sodiu. Dezavantajul acestei metode constă în faptul că decontaminarea durează 6 zile şi astfel continuitatea fabricaţiei este periclitată. Un avantaj însemnat este însă că se pot folosi aparate obişnuite tip, pentru fabricaţie, datorită cărora costul instalaţiei şi regia sînt scăzute. Se prevede însă că opririle instalaţiei nu vor depăşi 2 luni pe an.

Recuperarea propriu zisă se face prin dizolvarea barelor de uraniu în acid nitric, filtrare printr-o placă poroasă de oţel inoxidabil, alcalinizare cu hidroxid de amoniu, extracţie cu metil-izobutilcetonă, extracţia fazei organice din nou cu acid azotic, evaporarea soluţiei apoase şi repetarea operaţiilor de extracţie. La ultima extracţie rezultă o soluţie cu un conţinut de 16 % uraniu. Plutoniul se recuperează de la prima extracţie şi se prelucrează separat. Solventul se recuperează prin distilare.

010—1—098

PURIFICAREA ACTINIULUI Actiniul poate fi eliberat de impurităţie neradioactive cu care a fost contaminat în cursul separării de radiu, prin precipitare cu dimetiloxalat. Impurităţile, în special fierul şi aluminiul, trebuie să fie eliminate, deoarece acestea fac dificultăţi la reducerea fluorurii de actiniu cu litiu, la prepararea actiniului metalic.

010—1—099

PREPARAREA BORHIDRURII DE ALUMINIU ŞI ÎNTREBUINŢAREA EI LA REACŢII ORGANICE Borhidrura de aluminiu se obţine prin reacţia borhidrurii de calciu cu clorura de aluminiu în tetrahidrofuran.

Clorura de calciu formată se elimină prin centrifugare. In condiţii similare, borhidrura de sodiu nu reacţionează deloc, iar borhidrura de litiu dă randamente nesatisfăcătoare. Soluţia de borhidrură de aluminiu în tetrahidrofuran poate fi concentrată. Soluţiile concentrate sînt mai puţin autoinflamabile la aer decît cele diluate. Cu ajutorul acestor soluţii se pot reduce selectiv acizi carbonici, aldehide şi cetone, în alcoolii respectivi. Din nitrili se pot obţine cu randamente de 50—60 %, amine primare.

010—1—100

DOI NOI IZOTOPI ^{246}Pu ŞI ^{246}Am In fracţiunea de plutoniu a produselor de reacţie ale încercărilor termonucleare din 1952, a făst găsit un izotop al plutoniului şi unul al americiului, avînd amîndoi greutatea moleculară 246. Amîndoi au o activitate β, cea a izotopului ^{246}Am fiind mai intensă. S-a dovedit prin spectrograful de masă că este vorba de izotopi cu greutatea moleculară 246 şi nu cu 245. Perioada de înjumătăţire a ^{246}Pu este 11,2 $\pm$ 0,2 zile, iar a ^{246}Am 25 $\pm$ 0,2 zile.

010—1—101

PURIFICAREA GAZELOR DE SINTEZĂ PENTRU AMONIAC Pentru absorbţia bioxidului de carbon la purificarea gazelor de sinteză folosite la fabricarea amoniacului, se întrebuinţează în prezent monoetanolamina. Incercările au arătat că soluţiile de carbonat de potasiu au acelaşi efect, însă procedeul este mai ieftin şi cu un consum mai redus de abur decît monoetanolamina.

Carbonatul de potasiu poate fi folosit şi la obţinerea bioxidului se carbon pur din gaze de ardere.

010—1—102

IMBUNĂTĂŢIREA REZISTENŢEI MECANICE A TORIULUI Rezistenţa mecanică a toriului care serveşte în industria nucleară drept materie primă pentru uraniu fisibil, poate fi mult îmbunătăţită printr-un adaos de numai 0,25 % carbon. Prin acest adaos, rezistenţa la tracţiune a torului se dublează. Incercările făcute cu 48 elemente chimice au arătat că niciunul dintre aceste elemente, adăugate în cantităţi mici, nu au avut un efect comparabil cu cel al carbonului.

010—1—103

CERCETĂRI NOI ASUPRA ACIZILOR SULFULUI. Prin reacţia tiosulfaţilor cu acid clorhidric în eter etilic s-a putut obţine acidul tiosulfuric liber, sub forma unui eterat, solubil în eter.

Acesta se descompune la încălzire, eliberînd cantitativ H_2S şi SO_3. Prin inversarea acestei descompuneri s-a putut sintetiza acidul tiosulfuric $H_2S_2O_3$ din H_2S şi SO_3. Prin extinderea acestei sinteze asupra compuşilor superiori ai sulfului cu hidrogenul, s-a găsit o nouă clasă a acizilor sulfului avînd formula generală $H_2S_xO_3$ pentru care s-a propus denumirea de „monosulfoacizii sulfanului".

Formula structurală a acestor acizi reiese din modul lor de formare :

$$H-(S)_n-H+SO_3 \rightarrow HO_3\cdot S-(S)_x-H.$$

Pînă în prezent au fost sintetizaţi acizii : $H_2S_2O_3$, H_2S_3O $H_2S_4O_3$ şi $H_2S_5O_3$.

Monosulfoacizii sulfanului reacţionează mai departe cu SO_3 prin formarea acizilor politionici :

$$HO_3S-(S)_n-H+SO_3 \rightarrow HO_3S-(S)_n-SO_3H$$

Pe această cale s-a putut obţine pentru prima oară acizi politionici liberi de apă. Prin oxidarea monosulfoacizilor sulfanului în mediu apos cu iod se formează, de asemenea, acizi politionici. Cu ajutorul acestor metode s-au putut sintetiza acizii octationic şi decationic necunoscuţi pînă în prezent.

010—1—104

O NOUĂ BORHIDRURĂ DE SODIU Prin reacţia sodiului metalic cu diboran în soluţie de eter etilic la temperatura camerii se formează un nou compus NaB_3H_8 triborhidrura de sodiu, conform reacţiei :

$$2Na+2\ B_2H_6 \rightarrow Na\ BH_4+Na\ B_3H_8$$

Acesta este un compus cristalin şi incolor care se dizolvă în apă, amoniac şi eter etilic şi este mai stabil la hidroliză, decît Na BH.

010—1—105

SUBHIDRURA DE SILICIU Pînă în prezent au fost cunoscuţi compuşii siliciului cu formula generală $Si\ H_nH_{2n}+2$ şi $(SiH)_n$ ca individi chimici bine definiţi. Recent s-a putut obţine prin reacţia siliciu-bromoformului cu magneziu în soluţie eterică subhidrura de siliciu, conform reacţiei :

$$_nSi\ HBr_3+1{,}5\ n\ Mg-1{,}5\ n\ MgBr_2+(SiH)_n$$

$(SiH)_n$ obţinut conţine cantităţi minime de brom. Este o substanţă solidă intens galbenă, care se oxidează repede în aer umed. In apa care conţine alcali, subhidrura de siliciu se descompune violent, conform reacţiei :

$$(SiH)_n+2\ n\ H_2O-n\ SiO_2+2{,}5\ n\ H_2.$$

010—1—106

FABRICAREA APEI GRELE Apa grea se întrebuinţează în reactoare nucleare ca agent de răcire şi pentru încetinirea neutronilor. Un reactor care lucrează cu apă grea, necesită din aceasta în acest scop 100—200 t. De aceea, consumul de DO_2 creşte mereu şi obţinerea ei este o problemă dificilă, avînd în vedere că proporţia în apa obişnuită între D_2O şi H_2O este de 1 :7 000. Obţinerea deuteriului ca produs secundar la industriile prelucrătoare de hidrogen este posibilă, însă cantităţile care se pot obţine pe această cale sînt relativ reduse. Astfel, o uzină de amoniac cu o capacitate anuală de 100 000 t NH_3 nu poate să dea mai mult de 10—20 t/an D_2O. Metodele de preparare cele mai importante ale apei grele sînt următoarele :

Electroliza apei. Această metodă se bazează pe faptul că hidrogenul care rezultă la electroliză, conţine ,după condiţiile reacţiei, de 3—10 ori mai puţin deuteriu decît electrolitul. Din această cauză, lichidul se îmbogăţeşte în apă grea în cursul electrolizei. Electroliza se face în mai multe etape şi în 9 etape s-a putut obţine o concentraţie de 15 % D_2O. Concentrarea finală se face în alte 9 etape, la care hidrogenul rezultat la electroliză, conţinînd cantităţi mai mari de deuteriu se arde cu oxigen şi se recirculă. La o capacitate de 18 000 m^3/h a electrolizei s-a obţinut 1,6 t/an apă grea, ceea ce înseamnă un randament de numai 8,5 % în D_2O.

Electroliza combinată cu metoda catalitică. Randamentul în deuteriu la electroliză poate fi mărit dacă din hidrogenul cu un conţinut ridicat în deuteriu, rezultat de la etapele superioare ale electrolizei, se extrage deuteriul prin schimb catalitic cu apele de condensare ale etapelor anterioare. Se întrebuinţează un catalizator de nichel sau platină, lucrînd la 80°C. În aceste condiţii, viteza reacţiei

$$HD+H_2O \rightleftarrows H_2HDO$$

este satisfăcătoare, avînd constanta de echilibru a reacţiei

$$K'=\frac{[H_2]\ [HDO]}{[HD]\ [H_2O]}=2{,}74$$

Intr-o instalaţie modernă, schimbul se realizează într-o coloană cu talere şi cu clopot, astfel încît apa trece prin această coloană, înainte de a fi supusă electrolizei. Hidrogenul trece prin coloană de jos în sus. Intre talerele cu clopot sînt aşezate paturile de catalizator şi aici hidrogenul reacţionează cu vaporii de apă, care se îmbogăţesc în deuteriu, excesul de deuteriu fiind preluat de apă în talere, realizînd pe această cale un contracurent activ între hidrogenul şi apa lichidă.

Instalaţia lucrează în 4 etape. Prima etapă constă din două turnuri avînd fiecare un diametru de 2,6 m şi înălţimea de 34 m. Acestea lucrează paralel. Celelalte trei etape constau din cîte un turn de aceeaşi înălţime, avînd diametre de 1,5 m, 0,76 m, respectiv 0,46 m. Fiecare turn conţine 13 combinaţii între pat de catalizator şi taler cu clopot. In primele trei etape serveşte drept catalizator platina pe cărbune activ, iar în a treia etapă nichel pe Cr_2O_3. In instalaţia de schimb se obţine o concentraţie de 2,4 % în D_2O. Pentru concentrare finală serveşte o instalaţie electroliză cu arderea hidrogenului. Instalaţia are o capacitate de 6 t/an.

Metada de distilare. Metoda electrolitică nu este rentabilă decît acolo unde curentul electric este ieftin. De aceea s-au elaborat metode care se bazează pe diferenţa între punctul de fierbere a apei şi a apei grele, care face posibilă separarea acestor substanţe prin distilare fracţionată.

O instalaţie de acest gen lucrează în 8 etape. Prima etapă constă din 15 coloane cu talere montate paralel, avînd fiecare înălţimea de 31 m şi diametrul de 4,6 m, şi alte 15 coloane cu talere de diametre de 3,7 m şi înălţimi de 33 m. În ultimele 4 etape funcţionează coloane umplute, avînd înălţimea de 22 m şi diametrul de 0,46 m. Volumul total al coloanelor este de 13 000 m^3. Din motive tehnice, coloanele lucrează cu subpresiune. Instalaţia de distilare produce un D_2O de 90 % care apoi se concentrează cu ajutorul electrolizei pînă la concentraţia dorită. Rentabilitatea metodei de distilare poate fi simţitor mărită prin folosirea unei umpluturi speciale în coloane, denumite „spraypak". Prin acestea se poate reduce volumul necesar al coloanei, respectiv costul instalaţiei,

Distilarea hidrogenului lichid. Din punct de vedere termo dinamic, distilarea hidrogenului este mult mai avantajoasă decît a apei, deoarece factorul de separare este mult mai mare şi căldura de vaporizare a hidrogenului este mult mai mică decît cea a apei. Există însă dificultăţi foarte serioase tehnice, în ceea ce priveşte manipularea cantităţilor mari de hidrogen lichid precum şi din punct de vedere al securităţii muncii. O instalaţie industrială de distilare a hidrogenului lichid nu există încă, cu toate că, conform calculelor acest procedeu ar putea livra un deuteriu foarte ieftin.

Descompunerea dublă în sistem cald-rece. Această metodă se bazează pe diferenţa între proprietăţile chimice ale izotopilor. Se cunosc mai multe variante ale metodei. La una dintre variante se recirculă hidrogen, întîi la temperatură înaltă şi apoi la temperatură joasă în prezenţa unui catalizator, cu vapori de apă, care sînt, de asemenea, recirculaţi. Avînd în vedere că constanta de echilibru la temperatura de circa 500°C este în jurul lui 1, iar la 100°C are loc o îmbogăţire a deuteriului în vapori de apă, se poate realiza o concentrare foarte

avansată a apei grele, lucrînd în serie cu mai multe sisteme de recirculare. Pentru a putea obține o îmbogățire pînă la 2% D_2O în apă, este nevoie de 13 recirculări, adică cîte 26 evaporări și condensări. Pentru obținerea unui kg de D_2O trebuie să fie evaporată și condensată o cantitate de circa 100 000 kg de apă. Se pare că acest procedeu nu poate fi realizat industrial din cauza consumului prea mare de energie.

O variantă a acestei metode lucrează prin catalizator, obținînd o îmbogățire a deuteriului în apă prin reacția hidrogenului sulfurat cu apă. Recircularea are loc în 2 coloane cu talere. Pentru a mări concentrația deuteriului în apă de 100 ori, lucrînd la 100°C, respectiv la temperatura camerii, este nevoie de circa 100 talere teoretice. Pentru a micșora cantitatea de energie care se transportă în vapori de apă de la coloana caldă la coloana rece, se lucrează la o presiune de 10—15 at. Randamentul în deuteriu se cifrează la circa 15%. Pînă în anul 1946 nu a fost posibil a se lucra după această metodă, din cauza coroziunii aparaturii din cauza sistemului H_2S/H_2O. După ce problema a fost rezolvată, această metodă a devenit cea mai importantă pentru obținerea apei grele. Pînă în prezent nu se cunosc însă detalii.

Aplicarea sistemului de recirculare cu două coloane cu talere a fost necesară și în sistemul $H_2 - H_2O$. Se pare că folosind catalizatori dizolvați în apă sau în suspensie, lucrînd la 70°C, respectiv la 200°C, s-ar putea obține rezultate favorabile. Acest fapt a fost dovedit în încercări de laborator.

010 —1—10

OBȚINEREA ALUMINIULUI PRIN ELECTROLIZĂ IN TOPITURĂ După metoda Johnson, aluminiul se obține direct prin electroliză din topitură. Drept materie primă se întrebuințează bauxită greacă, franceză, spaniolă și ungară cu 44 — 55% Al_2O_3, 16—29% Fe_2O_3, 1,5—23% SiO_2, circa 2,5% TiO_2, 0,2—6,3% CaO; pierderi de calcinare 11—16% și cu urme de P_2O_5, V_2O_5, Cr_2O_3, MnO_2 și ZnO. Alumina din bauxită se dizolvă într-un electrolit la 1 000°C, al cărei compoziție este apropiată criolitei. Pentru a evita scindarea hidrolitică a criolitei, respectiv pentru evitarea pierderilor de fluor din cauza prezenței apei de hidratare din bauxită, aceasta se calcinează în prealabil la temperaturi de peste 1000°C, cu un adaos de cocs. La această operație apa se elimină, o mare parte a oxidului de fier se transformă în burete de fier, iar majoritatea zincului se volatilizează. Se formează modificația α a aluminei care nu este higroscopică.

Bauxita calcinată se topește în condiții reducătoare, într-un cuptor cu inducție. Randamentul în alumină este la această operație de 100%. Fe_2O_3 este aproape insolubil în criolită și se reduce sub suprafața topiturii în fier metalic, care se adună jos și care poate fi scos periodic sub formă de fier brut, printr-o încălzire energică, după eliminarea prealabilă a criolitei.

Pentru eliminarea oxizilor străini se adaugă la topitură, aluminiul metalic care reacționează printr-o reducere aluminotermică cu aceștia. Această operație se execută într-un alt cuptor cu inducție sub 1000°C, cu agitare electromagnetică. Pentru reducere se poate întrebuința șrot de aluminiu impur în cantități de două ori mai mari decît cele stoechiometrice. Metalele reduse se adună pe fund și formează, în prezența unui exces de aluminiu, aliaje de aluminiu.

Alumina obținută după această metodă este mai puțin pură decît cea de la procedeul Bayer. Topitura eliberată cît mai mult posibil de impurități, cu un conținut de 10—12% Al_2O_3, trece printr-un filtru de cocs pentru reținerea părții metalice în suspensie și intră în sistemul de electroliză. Acesta lucrează prin circulație continuă a electrolitului, în mai multe băi puse în serie. Intîi se depun metalele care sînt mai electropozitive decît aluminiul și anume: titanul, fierul, cromul, vanadiul, manganul, zincul și siliciul, iar în celulele următoare rezultă un aluminiu mai pur. Cantitatea aluminiului impur este de 10—20% din producția industrială. Circa 25% din aluminiul produs este mai pur decît cel obținut pe cale siderurgică. Această metodă nu este mai rentabilă decît metoda Bayer și nu se aplică actualmente industrial.

010—1—108

DEMINERALIZAREA APEI PRIN ELECTROLIZĂ Pentru eliminarea sărurilor din apă s-a construit un aparat de electroliză, care constă dintr-o celulă împărțită prin diafragme în trei părți. Electrozii sînt așezați în părțile exterioare.

La catod se formează hidrogen și o soluție alcalică, bogată în cationi; la anod se găsește o soluție acidă, care conține clor liber. In spațiul din mijloc se găsește apă săracă în ioni. Diafragmele sînt selectiv permeabile pentru cationi, respectiv anioni. Ele sînt impermeabile pentru apă și astfel nu permit migrarea ionilor înapoi în apa deionizată.

Funcționarea aparatului depinde și de temperatură. Prin încălzirea apei la 49°C, necesarul în energie electrică poate fi redus la jumătate. Cu aparatele existente se poate demineraliza apa cu un conținut de pînă la 35 g săruri/l.

Capacitatea lor de prelucrare variază între circa 3,8—380 m^3 pe zi. Pentru purificarea unei cantități de circa 3,8 m^3 apă cu un conținut de 1000 g săruri/m^3 se consumă circa 7 kWh.

010—1—109

SEPARAREA RADIULUI DE BARIU La prepararea compușilor puri ai radiului, aceștia se obțin întîi în amestec cu săruri de bariu. Metoda veche constă în cristalizarea repetată a bromurilor. Pentru a putea obține însă o bromură de radiu 90% dintr-un produs brut, unde proporția Ba : Ra = = 400 000 : 1, este nevoie de 23 recristalizări. Rezultate mai bune se obțin prin precipitarea fracționată a cromaților din soluții acide. In aceste soluții se formează amoniac prin hidroliza ureei sau a unui cianat adăugat, și prin aceasta pH-ul soluției este schimbat spre alcalin, unde are loc precipitarea. Într-o singură fază se poate obține o îmbogățire de 3,5 ori a radiului.

010—1—110

COMPORTAREA UNOR SUBSTANȚE LA PRESIUNI EXTREM DE MARI Unele substanțe suferă la presiuni extrem de mari, schimbări profunde, care pot fi ireversibile. Aceste schimbări pot avea și o importanță practică foarte mare, cum este de exemplu transformarea cărbunelui în diamant.

Dacă cesiul metalic este supus la o presiune de 50 000 at are loc o contracție reversibilă de 12%. Aceasta se explică prin schimbarea structurii atomului cesiului, prin faptul că electronul de valență a intrat în urma comprimării pe învelișul electronic 5 *d* al atomului, care nu este complet ocupat.

La o presiune de 35 000 at și la temperatura de 25°C, respectiv la 12 000 at și 200°C, se formează din fosforul galben, fosfor negru. Această transformare a reușit și într-o reacție catalitică încălzind fosfor alb în prezența mercurului metalic, timp de 5 zile la 380°C, la presiune de 300—3 000 at. Această transformare este ireversibilă. Fosforul negru nu arde și conduce electricitatea.

Dacă sulfura de carbon este supusă presiunii de 40 000 at la 175°C, ea se transformă într-un corp negru, solid, a cărui densitate este mai mare decît cea a sulfului sau a cărbunelui. Dintr-un amestec de metasilicat de sodiu și fosfat diamoniacal, se obține, la o încălzire de 1—5 ore la 750°C și 3 500 at, o nouă modificare a cuarțului, care are o densitate de 3,01 și care nu este atacat nici de acid fluorhidric fierbinte.

Pe baza teoriei, precum și în urma încercărilor practice s-a ajuns la concluzia că pentru fabricarea diamantului sintetic este nevoie de o presiune de cel puțin 3 000 at. În urma cercetărilor intense, sinteza diamantului a reușit recent în S.U.A. și în Suedia. Cercetătorii americani au folosit două metode: la prima un compus organic a fost supus temperaturii de 2 527°C și 5 300 at timp de mai multe ore.

La a doua metodă s-a lucrat la 2 727°C și la 100 000 at timp de cîteva secunde pînă la cîteva minute. Diamantele obținute la 100 000 at au fost mai mici decît cele obținute la presiuni mai joase și sînt și lipite între ele. Diamantul sintetic cel mai mare obținut la presiuni de 53 000 at are o lungime de 1,2 mm. Într-o încercare se obțin cantități de circa, 0,1 carate, din cauza volumului util foarte redus al aparatului. S-au executat pînă în prezent peste 100 de încercări reușite.

Grupa suedeză lucrează la 3 000°C şi la 70 000 at cu un aparat care are un volum util de 500 cm³. Volumul surprinzător de mare faţă de aparatul american se explică prin faptul că, camera de presiune este construită dintr-un material nou, avînd o rezistenţă extrem de mare. S-au obţinut pînă acum circa 40 de diamante avînd mărimea unui grăunte de nisip.

Identitatea diamantelor sintetice cu cele naturale a fost dovedită pe baza diagramei Roentgen, a analizei chimice şi a constantelor fizice (densitate, duritate). Ele sînt în majoritatea cazurilor incolore şi clare. Avînd în vedere dimensiunile reduse, ele vor servi în industrie pentru tăiere şi polizare şi nu pentru bijuterii.

010—1—111

DIIMIDA SULFULUI TETRAVALENT Tiazilhalogenurile se dizolvă în amoniac lichid cu culoare roşie. După evaporarea amoniacului rămîne un reziduu care conţine halogenuri de amoniu şi diimida de sulf, $S(NH)_2$. Diimida de sulf este un compus nestabil care formează însă în soluţia amoniacală cu metale, derivaţi iminici. Astfel, de exemplu dacă se introduce în amoniacul lichid clorură de tritiazil şi HgI_2 rezultă sub formă de precipitat galben-verzui, compusul de mercur $Hg(N_2S).NH_3$ amoniacal, care la încălzire sub vid la 90°C pierde amoniacul şi se transformă în compusul iminic pur, HgN_2S. A fost obţinut, de asemenea, compusul similar K_2N_2S.

010—1—112

PREPARAREA HIDRURII DE SODIU-ALUMINIU ŞI DE CALCIU-ALUMINIU Hidrura de sodiu-aluminiu, $NaAlH_4$ se formează prin reacţia hidrurii de sodiu cu bromură de aluminiu, în eter dimetilic la temperatura camerii. Randamentele sînt foarte reduse şi executarea operaţiei este dificilă. Produsul obţinut este însă suficient de pur.

Hidrura de calciu-aluminiu se obţine în mod, similar, din bromură de aluminiu şi hidrură de calciu în tetrahidrofuran sub formă de eterat. Produsul este impur. Reacţiile au loc conform ecuaţiilor:

$$3MH + AlX_3 = 3MX + AlH_3 \quad (1)$$

$$AlH_3 + MH = MAlH_4 \ (M = \text{metal}, X = \text{halogen}) \quad (2)$$

Reacţiile care au loc conform ecuaţiilor de mai sus pot fi accelerate fie prin accelerarea reacţiei hidrurii cu halogenura de amoniu, fie prin suprimarea completă a acestei faze. Primul obiectiv poate fi realizat printr-un adaos mic de bromură de litiu. Se formează ionul complex AlX_4^- care reacţionează mai uşor cu cealaltă hidrură. Insă nici această reacţie nu este satisfăcătoare. Ocolirea ecuaţiei (1) reuşeşte prin ecuaţiile de mai jos:

$$3\ NaAlH_4 + AlCl_3 = 3\ NaCl + 4\ AlH_3 \quad (3)$$

$$4\ AlH_3 + NaH = 4\ NaAlH_4 \quad (4)$$

Acest circuit se porneşte cu AlH_3 şi după ce reacţia este terminată cu NaH se introduce în amestecul de reacţie AlH_3, se filtrează, se introduce din nou NaH şi aşa mai departe.

$NaAlH_4$ este şi mai stabil chiar decît sarea de litiu corespunzătoare, care poate fi uşor transformată.

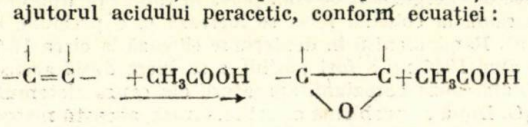
010—1—113

Chimie Organică

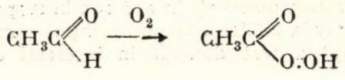
COMPUŞII CLOROFLUORURAŢI AI HIDROCARBURILOR Prin fluorurarea hexaclorbutadienei s-au obţinut noi compuşi clorofluoruraţi. Primul 2,3-diclor hexafluorbuten-2 poate servi ca produs intermediar pentru prepararea compuşilor complet fluoruraţi, pentru monomeri fluoruraţi etc. Al doilea 1,2-diclor-hexafluorciclopenten-1 poate să aibă folosiri similare. Al treilea compus 2,2,3,3-tetraclor-hexafluorbutan este un corp solid şi poate fi întrebuinţat în vopsele şi ca fumigant. Ultimul produs 2,2,3-triclor-heptafluorbutan poate fi întrebuinţat ca material dielectric şi la industria frigului.

010—2=090

OBŢINEREA EPOXIZILOR SUPERIORI Epoxizii etilenei şi propilenei (oxid de etilenă şi oxid de propilenă) sînt uşor accesibili prin oxidarea legăturii duble olefinice în prezenţa unui catalizator de argint. Această metodă nu este însă practicabilă în cazul olefinelor superioare. Cercetările recente au arătat că reacţia de epoxidare poate fi uşor realizată cu ajutorul acidului peracetic, conform ecuaţiei:



Pe lîngă epoxidul respectiv se formează ca produs secundar acid acetic. Acidul peracetic se obţine la oxidarea acetaldehidei cu aer, la 0°C.



Cu ajutorul metodei de epoxidare cu acid peracetic s-au sintetizat o serie de compuşi care probabil vor putea servi ca produse intermediare la fabricarea plastifianţilor, răşinilor, vopselelor şi substanţelor odorante, ca de exemplu: oxid de izobutilenă, oxid de stiren şi dioxid de vinil ciclohexen.

010—2—091

COMPUŞII ORGANICI AI LITIULUI. Compuşii organici ai litiului pot fi preparaţi direct din compuşii organici halogenaţi şi litiu. Această reacţie este analogă cu formarea compuşilor organo-magnezieni şi în general nu reuşeşte cu sodiu sau potasiu metalic. Compuşii organici ai litiului pot fi folosiţi la diverse sinteze organice, inclusiv la sinteza vitaminei A.

Prin folosirea litiului drept catalizator se poate obţine din izoprenă o poliizoprenă avînd structura chimică identică cu cauciucul natural.

010—2—09

HIDROALCHILAREA BENZENULUI CU ACETILENĂ La reacţia benzenului cu acetilenă, în prezenţa unui catalizator de clorură de aluminiu, se formează 1,1-difeniletan, dimetilantracen şi cantităţi mici de etilbenzen. Dacă însă reacţia are loc în prezenţa aluminiului metalic, pe lîngă clorură de aluminiu se obţine din cauza dezvoltării hidrogenului în amestecul de reacţie, etilbenzen cu un randament de 65% socotit la acetilenă. Se formează concomitent 13% 1,1-difeniletan şi 5% dimetilantracen. La folosirea benzinei uşoare drept solvent, s-a putut mări randamentul în etilbenzen pînă la 70%.

010—2—093

CLORURA DE ETIL O nouă metodă de fabricare a clorurii de etil constă în reacţia sulfatului de dietil cu clorura de sodiu.

Rentabilitatea acestei metode depinde de găsirea unui debuşeu pentru sulfatul de sodiu, care apare ca produs secundar în cantităţi importante.

010—2—094

O NOUĂ METODĂ DE ALCHILARE IN NUCLEU A AMINELOR AROMATICE Prin reacţia olefinelor asupra aminelor aromatice în prezenţa aluminiului, la temperaturi şi presiuni ridicate, se obţin amine alchilate în poziţie orto, cu randamente foarte bune. De exemplu; cu etilena şi anilina se obţine *o*-etil-anilină şi

2,6-dietilanilină, iar din *o*-toluidină 2, metil-6-etilanilină. Diaminele aromatice precum şi aminele secundare pot fi de asemenea alchilate în poziţie orto.

S-a putut dovedi că drept catalizator funcţionează compuşii aminici ai aluminiului, care se formează în cursul reacţiei; în cazul anilinei de exemplu, anilida de aluminiu.

010—2—095

SULFURĂ DE DIMETIL Leşia neagră rezultată de la fierberea celulozei sulfat se încălzeşte la 250°C cu un adaos de sulfură de sodiu. Se scindează grupele metoxilice din lignină care se transformă sub acţiunea sulfurii de sodiu în sulfură de dimetil şi se distilă incontinuu. Sulfura de metil poate să aibă diferite folosiri, dintre care cele mai importante sînt: obţinerea metil-mercaptanului prin acţiunea hidrogenului sulfurat, formarea sărurilor complexe cu clorură de aur şi platină, care pot servi la separarea acestor metale, obţinerea dimetilsulfoxidului şi a dimetilsulfonului prin oxidare, prepararea halogenurilor de sulfonin prin adiţionarea halogenurilor de alchil. Compuşii rezultaţi sînt superficial activi.

010—2—096

UN NOU CATALIZATOR PENTRU POLIMERIZAREA ETILENEI S-a observat că cesiul metalic este un catalizator eficace pentru polimerizarea etilenei la temperaturi şi presiuni ridicate. O moleculă de cesiu catalizează polimerizarea a mai mult de 50 de molecule de etilenă, fără a-şi pierde eficacitatea. Se obţin cu un randament de 95 % hidrocarburi lichide, mai ales izooctene. La temperatura camerii şi la presiune normală, se formează pe lîngă etan şi compuşi polimeri saturaţi şi nesaturaţi şi un compus solid, avînd compoziţia chimică $C_2H_4Cs_2$, care nu reacţionează cu bioxidul de carbon. Prin reacţia acestei substanţe cu iodură de metil, se formează propilenă şi un compus care dă la hidroliză acetilenă.

Din cesiu şi bioxid de carbon se formează pe lîngă oxizi de cesiu, carbonil de cesiu care formează cu apa acid glicolic. Cesiul reacţionează cu bioxidul de carbon în amoniac lichid, carbaminat şi formează cesiu.

010—2—097

POLIPROPILENA In urma realizărilor recente în domeniul sintezei polietilenei, la presiune joasă, se lucrează actualmente la elaborarea metodelor industriale de fabricaţie a poliolefinelor în special pe bază de propilenă.

După metoda Prof. Valta se întrebuinţează drept catalizator de polimerizare, compuşi complecşi de halogenuri alchilmetalice. Produsele obţinute pînă în prezent sînt polimeri înalţi, cu greutăţi moleculare de peste 100 000, cu puncte de înmuiere de circa 150°C, adică cu circa 25°C mai mult decît polietilena. Se întrebuinţează la obţinerea fibrelor. In Franţa şi Anglia se fac încercări după metoda Ziegler. In S.U.A. s-a obţinut polipropilena în laborator, folosind drept catalizator oxid de crom conform brevetului belgian nr. 530617. Polimerizatele obţinute au însă greutăţi moleculare de numai pînă la 50 000.

010—2—098

PROCEDEU ŞI APARATURĂ PENTRU CONVERSIA HIDROCARBURILOR SATURATE ŞI NESATURATE S-a brevetat un procedeu de conversie a hidrocarburilor saturate în nesaturate, în special CH_4 în C_2H_2 d upă care procesul se realizează în camera de ardere a motoarelor cu ardere internă. Căldura necesară se obţine datorită arderii parţiale a hidrocarburilor convertite sau a combustibilului adăugat cu aer, O_2 sau alte gaze cu conţinut de oxigen.

Procedeul se deosebeşte prin faptul că procesul de transformare din interiorul camerii este întrerupt prin scăderea presiunii sau a temperaturii. Terminarea transformării în camera de ardere se datoreşte detentei. Transformarea hidrocarburilor saturate în nesaturate se realizează la presiune joasă, ceea ce se realizează de exemplu cu ajutorul unor instalaţii de aspiraţie la eşapament. Presiunea şi temperatura în procesul de conversie sînt micşorate prin adăugarea diluanţilor, de exemplu gaze inerte. Hidrocarburile convertite se introduc total sau parţial în camera de ardere, după aprinderea combustibilului suplimentar. In timpul reacţiei, în camera de reacţie, se introduc substanţe care accelerează reacţia, de exemplu bromură de etilenă.

Instalaţia folosită pentru realizarea procedeului se deosebeşte prin faptul că orificiile de intrare şi de evacuare ale camerii de ardere sînt prevăzute cu şubere, iar pereţii camerii sînt făcuţi din material cu acţiune catalitică sau sînt acoperiţi cu un asemenea material, sau sînt formaţi parţial sau total dintr-un material poros, prin care poate fi introdus mediul de răcire.

010—2—099

PROCEDEU DE OBŢINERE A ACIZILOR GRAŞI NESATURAŢI Acizii graşi nesaturaţi se obţin prin clorurarea acizilor graşi saturaţi (în special a celor obţinuţi prin oxidarea parafinei) sau a amestecurilor de acizi graşi saturaţi naturali şi sintetici şi prelucrarea ulterioară a acestora cu un exces de substanţe care leagă clorul, la temperaturi de peste 250°C în lipsa sau în prezenţa catalizatorilor ($ZnCl_2$, praf de zinc ş.a.). Scindarea atomilor de clor sau a grupelor OH formate, se realizează în două stadii. In primul stadiu se menţine temperatura sub 250°C, iar în al doilea stadiu la 270...360°C. Deshidratarea se realizează la presiune sau fără presiune, în prezenţa sau în lipsa unor substanţe care exercită o acţiune catalitică de scindare a apei.

Acizii graşi nesaturaţi se obţin, de asemenea, dacă se prelucrează acizii graşi saturaţi sub forma esterilor lor cu substanţe cu acţiune deshidratantă, cum ar fi silicagelul, alumina, silicatul de magneziu şi altele, la temperaturi de aproximativ 300°C şi peste.

Adaosul de catalizator acid (anhidridă ftalică, acid oxalic ş.a.) la temperaturile indicate, duce la scindarea apei şi la formarea acizilor graşi nesaturaţi.

010—2—100

CARBUNE ROŞU Prin descompunerea termică a suboxidului de carbon se obţin produse intens colorate în roşu, sau care au o fluorescenţă roşie-verde. Diagrame obţinute cu raze X arată o structură grafitică cu interferenţa principală lărgită. Pe baza spectrului în infraroşu, a analizei chimice şi a solubilităţii în alcali, este probabil că cărbunele roşu constă dintr-un sistem de compuşi aromatici polinucleari, a căror valenţe sînt saturate pe margini cu grupe carboxilice, hidroxilice şi cetenice.

010—2—101

AMELIORAREA LUBREFIANŢILOR PRIN IRADIERE S-a pus la punct un tip de lubrefiant sintetic a cărui proprietăţi se îmbunătăţesc sub acţiunea radiaţiilor atomice. Acest lucru este important la folosirea lubrefianţilor în vehicule propulsate cu ajutorul energiei nucleare (avioane, submarine). Lubrefianţii de tip uzual se deteriorează sub influenţa acestor radiaţii spre deosebire de lubrefianţii sintetice pe bază de oxid de polipropilenă.

010—2—102

DILAURAT DE DIBUTIL STANIU Acest nou compus organic al staniului poate să aibă o utilizare complexă în diverse domenii. Astfel el este întrebuinţat drept stabilizator la anumite mase plastice şi vopsele, şi ameliorează transparenţa obiectelor fabricate din clorură de polivinil. Ca fungicid, dilauratul de dibutil staniu este unul dintre compuşi cei mai eficace cunoscuţi pînă în prezent. Puterea lui insectcidă este egală cu cea a DDT-ului.

010—2—103

ÎMPIEDECAREA FORMĂRII PEROXIZILOR DE ETER La lucrările care se execută cu eter etilic complet liber de apă, există întotdeauna un mare pericol de explozie din cauza formării peroxizilor de eter. Formarea peroxizilor este împiedecată de prezența urmelor de apă sau a cantităților mici de alcool etilic. Prezența apei sau a alcoolului etilic este însă în majoritatea cazurilor nedorită.

In căutarea unui inhibitor s-a putut dovedi recent că printr-un adaos de numai $0{,}05^0/_{00}$ dietil ditiocarbamat de sodiu la eter etilic, formarea peroxizilor poate fi împiedecată complet, chiar timp de 2 ani.

010—2—104

ÎMBUNĂTĂȚIREA FABRICĂRII HIDROPEROXIDULUI DE *p*-CIMEN *p*-Cimenul se pune în contact în fază lichidă cu un exces de oxigen molecular, în condiții necatalitice, în lipsă de apă, la temperaturi de 130...150°C.

Pericolul de explozie în spațiul gazos care este deasupra amestecului de reacție, este micșorat foarte mult prin producerea vaporilor de apă. Cantitatea de vapori de apă care trebuie să fie introduși în spațiul gazos se poate calcula după ecuația :

$$\log e \left(1-\frac{A}{100}\right) = 0{,}05(t - 151)$$

unde A înseamnă concentrația vaporilor de apă în procente de volum și t = temperatura în °C.

010—2—105

ANTIDETONANT Se adaugă la benzină 0,01—1 % diciclopentadienil de fier și eventual 0,03 — 3 % tetraetil de plumb. Diciclopentadienil de fier se obține în modul următor :

La o soluție de bromură de etilmagneziu în benzen liber de tiofen, la 15...20°C, 33 g ciclopentadiena (p. f. 42°C) se agită timp de 2 ore, se răcește la 10°C și apoi se adaugă încet la 10...15°C o soluție de 28 g clorură ferică anhidră în 500 ml eter etilic. Masa de reacție se agită la 20...25°C, timp de 18 ore. După descompunerea masei de reacție cu o soluție apoasă de clorură de amoniu, și după purificare, se obține o cantitate de 9,6 g diciclopentadienil de fier, $C_{10}H_{10}Fe$, sub formă de cristale portocalii, cu p. t. 173...174°C.

010—1—106

ADUCȚI DIN HIDROCARBURI ȘI ULEIURI SICATIVE Prin reacția hidrocarburilor nesaturate ușor accesibile din produsele petrolifere, cu uleiurile sicative, se pot obține materii prime valoroase pentru lacuri și vopsele. Drept hidrocarburi nesaturate se pot întrebuința avantajos ciclopentadiena, ciclopentadiene alchilate, codimerii ciclopentadienelor cu piperilena și izoprenă. Stirenul, alfa-metilstirenul și viniltoluenul sînt, de asemenea adecvate pentru acest scop. Se presupune că are loc o reacție Diels-Alder. Temperatura optimă de reacție variază între 175...230°C. La introducerea unui ciclo pentadien alchilat sub formă gazoasă în ulei de in încălzit, sub agitare energică, se formează un aduct care conține : 18 % hidrocarburi avînd o viscozitate de 2 P la 26°C. Aducți din ulei de in și ulei de tung cu un amestec de 80 % alchilciclopentadiene izomere și 20 % metilciclopentadiene se fabrică industrial, avînd proprietăți peliculogene. Aducții cu ulei de ricin deshidratat, precum și cu ulei din simburi de tutun, sînt de asemenea ,foarte utilizabili.

010—2—107

OBȚINEREA COMPUȘILOR FENOLICI DIN ULEIURI DE GUDRON Uleiurile de fenol se extrag cu doi solvenți nemiscibili ca de exemplu cu metanol apos, în care fenolii se dizolvă ușor și hidrocarburile sînt insolubile, și cu un ulei de parafină avînd o greutate specifică redusă și un punct de fierbere înalt, în care hidrocarburile sînt solubile și fenolii insolubili. De exemplu : 1000 g ulei de gudron cu un conținut de 22 % compuși fenolici, se agită cu 1 300 g ulei de vaselină și cu 1 275 g metanol 50 %, timp de 20 de minute. Din stratul inferior care conține apă, metanol și fenoli, se obține după decantare, spălare cu 1 300 g ulei de vaselină și fracționare, 216 g fenol pur. Stratul superior care conține hidrocarburile și uleiul de vaselină se spală cu 1 184 g metanol apos. La distilare se obțin 764 g hidrocarburi și ulei de vaselină. Soluțiile de spălare, uleiul de vaselină și soluțiile apoase de metanol servesc drept solvenți pentru materia primă.

010—2—108

PROCEDEU DE OBȚINERE A COLORANȚILOR AZOICI Coloranții azoici se obțin prin cuplarea diazoderivaților cu emulsie alcalină de 1 — naftilamină. Clorhidratul de 1 —naftilamină soluție, încălzită la 50°C se toarnă în apă care conține sodă și săpun sub agitare puternică la o temperatură mai înaltă decît temperatura de topire a clorhidratului de 1 — naftilamină. Emulsia obținută este răcită pînă la temperatura de 35°C prin adăugare de ghiață sau mai bine pe ghiață și apă. Dacă emulsia trebuie răcită pînă la temperatura de aproximativ 0°C, atunci clorhidratul de naftilamină se toarnă într-o soluție cît se poate de concentrată de sodă și săpun la 0°C.

Este descrisă cuplarea 2-sulfacidului 4-amino-difenilaminei diazotate cu clorhidrat de 1-naftilamină (randament de paradiazoderivat 91 %, în loc de 80 % în cazul cuplării în mediu de acid acetic) și cuplarea acidului 2-carboxi 4-aminofenol diazotat cu clorhidrat de 1-naftilamină (din 15,3 p. s-au obținut 30,7 p. de azocolorant, din care *orto*-azoderivatul 9,5 %), în loc de 13 % în cazul cuplării în mediu de acid acetic.

010—2—109

ULEIURI ȘI GRĂSIMI SINTETICE ALIMENTARE Un mol echivalent de glicerină, 1 mol echivalent de acizi grași cu 12—20 atomi de carbon în moleculă din care cel puțin jumătate este formată din acid palmitic și 0,5—1 mol echivalent acid mono-oxicarboxilic cu 2 — 6 atomi de carbon, se încălzesc sub reflux în vid la aproximativ 185°C cu îndepărtarea apei și recircularea acidului mono-oxicarboxilic condensat. Încălzirea masei de reacție se efectuează într-un curent de CO_2 în vid, la aproximativ 185°C pînă la un indice de iod ceva mai mic decît 8,1. După aceea, masa este spălată pînă la îndepărtarea completă a substanțelor solubile în apă.

Grăsimea astfel obținută are un indice de saponificare în limitele circa 204—242 și conține în medie :

a) 1—2 moli echivalent de acid carboxilic la 1 mol de gliceridă formată, în a cărei moleculă sînt conținute în medie 1—2 grupe hidroxilice ale glicerinei, neesterificate ;

b) 1—2 reziduuri de acid mono-oxicarboxilic monobazic și 2—4 grupe oxi esterificabile la 2 moli de glicerină ;

c) cel puțin 16 % în greutate monogliceride și o cantitate neînsemnată de trigliceride.

010—2—110

PROCEDEU DE SULFONARE A HIDROCARBURILOR ALCHILAROMATICE Sulfoacizii incolori, fără miros și fără conținut de ulei se obțin prin sulfonarea hidrocarburilor alchilaromatice fracțiunea $C_{10}—C_{18}$, obținute prin alchilarea hidrocarburilor cu olefine aromatice, în prezența catalizatorilor de alchilare.

Pentruîndepărtarea adausurilor de olefine și de polimeri, hidrocarbura alchilaromatică brută este tratată în prealabil cu H_2SO_4 de 90—98 %. Se obține sulfonarea completă a adaosurilor fără a fi atinsă materia primă alchilaromatică. Apoi se îndepărtează gudronul acid, cît și SO_2, și se prelucrează materia primă ce urmează a fi sulfonată, cu un adsorbant, se separă adsorbantul uzat și hidrocarbura alchilaromatică în stare purificată, este supusă sulfonării.

010—2—111

STUDIUL INFLUENȚEI SUBSTANȚELOR TENSIOACTIVE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR FIZICO-TEHNICE ALE LITOPONULUI S-a studiat posibilitatea înlăturării anumitor deficiențe ale litoponului prin introducerea unor substanțe tensioactive în cursul fabricării acestuia.

S-a cercetat un litopon de compoziția ZnS. $BaSO_4$ la diluția

1 : 7 şi la utilizarea a 1,5 — 7% contact Petrov şi umectant NB (produs de condensare a naftalinosulfoacidului cu izo C_4H_9OH).

S-a stabilit că diferite cantităţi de adaos pot accelera sau încetini depunerea litoponului, contribuind prin aceasta la obţinea unui produs cu grad de dispersie variat şi, corespunzător, cu proprietăţi diferite. Cea mai mare viteză de depunere se obţine la introducerea a 3% contact Petrov.

S-a stabilit că substanţele tensioactive măresc puterea de vopsire (intesitatea) cu 15—30%, puterea de acoperire cu 30%, micşorează capacitatea de absorbţie a uleiului cu 25% şi uşurează frecarea litoponului.

010—2-112

CLORURAREA *N*-HEXANULUI ŞI A *N*-HEPTANULUI IN FAZĂ GAZOASĂ La clorurarea hidrocarburilor în fază gazoasă, temperatura optimă este pentru *n*-hexan 235°C, iar pentru *n*-heptan 260 °C. În condiţii de reacţie bine stabilite se obţin compuşi monocloruraţi, cu randamente aproape teoretice.

În condiţii optime de clorurare, atomii de hidrogen primari sînt mai activi decît cei secundari, ceea ce reiese şi din raportul dintre compuşii cloruraţi primari şi secundari rezultaţi. Acest raport este de 2,4 : 1 la *n*-hexan şi 3,3 :1 la n-heptan.

010—2—113

OBŢINEREA ESTERILOR ACIDULUI FOSFOROS CU ALCOOLI ALIFATICI Esterii terţiari ai acidului fosforos se amestecă cu o trihalogenură de fosfor şi cu alcoolul respectiv, la temperaturi de sub — 20°C, preferabil la —25°C pînă la —30°C, şi apoi se neutralizează cu ajutorul amoniacului.

010—2—114

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA PERCLORETILENEI Se încălzeşte un amestec dintr-o parte în volum de acetilenă cu cel puţin 6 (6—10 părţi în volum) Cl_2 pînă la 400...600°C la o viteză de mişcare de $\geqslant$10 m/s. Randament circa 98%.

010—2—115

PREPARAREA SULFATULUI DE GUANIDINĂ Se încălzesc 187 g sulfat de amoniu şi 100 g diciandiamidă la 130...140°C şi apoi, timp de 10 ore la 160...165°C, folosind ca mediu de reacţie 1 000 g fenol. Produsul de reacţie se răceşte la 70°C, se filtrează, se spală cu 500 ml alcool metilic şi se concentrează în vid la 60°C. Rezultă 235 g sulfat de guanidină, avînd o puritate de 81, 75%.

010—2 116

CIANAMIDA ŞI POLIMERII CIANAMIDEI Cianamida şi polimerii cianamidei pot fi preparaţi la presiunea a tmosferică prin încălzirea ureei cu gel de silice. De exemplu, se încălzesc 15 g uree cu 50 g gel de silice, timp de 20 de minute la 340...360°C. Masa de reacţie se spală după răcire şi se filtrează. Filtratul conţine cianamidă şi melamină care rezultă cu randamente bune. Se formează, de asemenea, cantităţi mici de diciandiamidă.

010—2—117

Chimie Analitică

DETERMINAREA PLUMBULUI IN MINEREURI SULFURICE Pentru determinarea rapidă a plumbului în minereurile sulfurice, aceastea se dizolvă în acid percloric 72%, se filtrează de acidul silicic şi apoi se depune anodic prin electroliză sub formă de PbO_2. Bioxidul de plumb se dizolvă apoi în acid azotic diluat şi se determină după un adaos de hidroxilamină, prin titrare complexometrică.

010—3—041

TITRAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A CROMATULUI ŞI A VANADATULUI Ionii de crom au un maximum de absorbţie la 350 mμ, iar vanadaţii au, de asemenea, un maximum de absorbţie apropiat de cromaţi. De aceea se titrează întîi cromatul cu arsenit, care nu reacţionează cu vanadaţii şi apoi, după adaos de acid fosforic, se titrează vanadaţii cu o sare feroasă.

Punctul final al titrării se determină prin spectatrofotometru, prin măsurarea absorbţiei de lumină, la 350 mμ. Acest punct final este atins atunci cînd absorbţia soluţiilor rămîne constantă la această lungime de undă (la ionul CrO_4^{2-}) sau dacă a scăzut la zero (la VO_3^-). Din cauza folosirii spectrometrului se poate lucra cu multă precizie şi se pot determina cantităţi foarte mici de cromaţi şi molibdaţi, de exemplu în oţel.

010—3—042

O NOUĂ REACŢIE DE CULOARE PENTRU VITAMINELE D_2 ŞI D_3 Vitaminele D_2 şi D_3 se colorează într-o soluţie de iod şi clorbenzoat de mercur în diclorură de etilen. Coloraţia are un maximum de absorbţie la 450 mμ. Reacţia este specifică pentru vitamina D_2 şi D_3 însă mai puţin caracteristic decît coloraţia care se formează la determinarea cunoscută cu tricloruruă de antimoniu.

010—3—043

O NOUĂ METODĂ RAPIDĂ DE DETERMINARE A FOSFORULUI CU INDICATORI RADIOACTIVI Metodele de determinare uzuale folosite în uzinele siderurgice pentru determinarea fosforului în zgura de furnale înalte sînt prea încete.

Din această cauză s-a elaborat o metodă radiometrică rapidă, pentru determinarea pentoxidului de fosfor, care nu durează mai mult de 5—7 minute, inclusiv luarea probei.

Drept material radioactiv se întrebuinţează radiofosforul. Metoda se bazează pe faptul că fosforul radioactiv se repartizează perfect uniform pe zgura evacuată. De aceea constanta de înjumătăţire a fosforului radioactiv în unitate de timp şi de volum este direct proporţională cu fosforul stabil. Într-o probă preliminară, factorul de proporţionalitate K se determină din conţinutul în P_2O_5 determinat analitic şi din impulsul I al razelor stabilit cu ajutorul unui contor. Conţinutul în fosfor se determină astfel în cursul procesului de suflare prin următoarea formulă : $\%\ P_2O_5 = \frac{I}{K}$. În vederea evitării pierderilor de fosfor radioactiv, o cantitate cîntărită din acesta se introduce împreună cu pulbere de fier într-un tub de cupru închis. Tubul se introduce în zgura lichidă. Înaintea topirii cuprului, fosforul radioactiv se transformă în fosfură de fier, care se repartizează apoi uniform în masă. Calcularea conţinutului în fosfor din rezultatul măsurarii radiomătrice se bazează pe analiza chimică de P_2O_5. La zguri cu un conţinut în P_2O_5 de $\geqslant$10%, greşeala analitică normală poate fi de $\pm$ 5%, ceea ce are un efect corespunzător asupra valorilor calculate din rezultatele radiometrice.

Rezultatele obţinute cu ajutorul contorului Geiger oscilează într-o limită de eroare de 1,7%. În comparaţie cu metoda standard, determinările colorimetrice de P_2O_5 arată o diferenţă medie de 12,8% iar cele volumetrice rapide 9,3%. Faţă de acestea, metoda radiometrică arată o deviere de numai 6,21% faţă de metoda standard.

010—3—044

Agrochimie

MOLIBDENUL IN AGRICULTURĂ Molibdenul este un element vital pentru creşterea plantelor şi funcţionează drept catalizator în metabolismul celular. Metoda cea mai simplă de detectare a lipsei de molibden în sol constă în introducerea în sol a unei cantităţi de 150—3 000 g molibden la hectar şi observarea creşterii plantelor după acest tratament. Molibdenul se poate adăuga solului, fie sub formă de trioxid de molibden (MoO_3) dacă pH-ul solului este neutru, fie ca molibdat de amoniu sau sodiu, în cazul solului acid.

Asimilarea trioxidului de molibden de către plante este prea lentă, fapt pentru care acesta trebuie să fie administrat în exces şi la intervale corespunzătoare, aproximativ odată în 5 ani. Sărurile solubile, ca molibdatul de sodiu sau de amoniu trebuie să fie administrate în fiecare an.

Molibdenul are funcţi multiple în biochimia plantelor. Fixarea azotului din aer la legumioase cu ajutorul nodulelor bacteriene de la rădăcini, este legată de prezenţa molibdenului. Cercetările recente au arătat că fosforul neasimilabil din sol devine accesibil pentru nutriţia plantelor în prezenţa molibdenului. Se pare că prezenţa molibdenului stimulează formarea susbstanţelor proteice în anumite microorganisme. Molibdenul contribue într-o măsură mare la dezvoltarea şi la îmbunătăţirea productivităţii plantelor.

Importanţa molibdenului ca microelement vital pentru creşterea plantelor a fost dovedită prin încercările făcute în Noua Zeelandă, unde solul este în general deficitar în acest element. Prin adăugarea molibdenului s-au putut observa măriri de recolte de la 20 % pînă la 500 %.

Prin adăugarea calciului se poate provoca asimilarea molibdenului în solurile acide.

010—7—009

FOSFAŢI TOPIŢI S-a studiat în condiţii de laborator şi industriale procesul de obţinere a fosfaţilor de magneziu topiţi, din care rezultă îngrăşăminte obţinute din apatite şi fosforite native fără îmbogăţire prealabilă şi consum de acid. Aceste îngrăşăminte posedă proprietăţi fizico-chimice bune (absenţa aciditătii, a higroscopicităţii şi a aglomerării) şi sînt eficace pentru majoritate solurilor Uniunii Sovietice.

Procedeul este deosebit de eficace pentru fosforitele de Kara-Tau şi altele, care conţin multe adaosuri de Mg, Fe, Al şi Si şi care necesită la descompunerea cu acizi o cantitate mare de acid. La topire s-a distrus reţeaua fosfatului natural, iar răcirea rapidă cu apă poate aceelera acest proces şi uşura separarea clorului. Cu scopul reducerii temperaturii de topire se pot introduce fondanţi de silicat de magneziu (olivinită), carbonaţi (dolomită) şi alţii, care formează cu fosfatul natural amestecuri semi-eutectice. Proporţiile optime de reactanţi sînt: la 1 mol de P_2O_5 din fosfatul natural, 5,0—3,0 moli CaO, 2,0—0,5 moli MgO şi 2,0—1,0 moli SiO_2. În produsul obţinut, conţinutul de P_2O_5 este mai mare decît în superfosfatul obţinut din aceeaşi materie primă. Fosfaţii topiţi vitroşi, uşor granulabili sînt substanţe izotrope cu un indice de refracţie de 1,610—1,630, constînd din fosfaţi şi silicaţi nedeterminaţi de Ca şi Mg. Prin topirea minereului de apatită şi a concentratului într-un cuptor electric trifazic industrial, deschis, s-a obţinut un produs cu un conţinut de P_2O asimilabil, de 19,3, respectiv 22 % la un conţinut global de P_2O_5 de 20,5 % şi 23 %. Sarja încărcată periodic conţinea 30—50 % olivinită faţă de greutatea fosfaţilor. Temperatura în zona de topire era de 1 400...1 480°C, la evacuarea topiturii de 1 350...1 400°C. Răcirea şi granularea se efectuează într-un jghiab, prin administrarea unui jet de apă la presiunea de 6—7 at.

010—7—010

Biochimie şi medicamente

SUBSTANŢE ANTAGONISTE HIDROCARBURILOR AROMATICE CANCERIGENE S-a observat că hidrocarburile aromatice parţial hidrogenate au un efect antagonist faţă de hidrocarburile aromatice respective nehidrogenate la şoareci, administrate subcutan. Astfel dihidro şi decahidro benzantracen sînt antagoniştii dibenzantracenului. Derivaţii perhidrogenaţi sînt fără nici un efect. Se crede că acţiunea acestor antagonişti se bazează pe principii similare acţiunii antivitanimelor.

010—5—046

NOI PRODUSE IN DOMENIUL BIOCHIMIEI O serie de nouă produse biochimice a fost realizată recent în cantităţi suficiente pentru satisfacerea nevoilor cercetărilor în domeniul biochimiei.

Cinci dintre ele sînt: dezoxinucleozide, deosebit de interesante din cauza asemănării lor cu acidul dioxiribonucleinic (DNA). Acestea pot fi folosite în toate operaţiile de reproducere a microorganismelor virotice şi bacteriilor. Posibilitatea obţinerii dioxinucleozidelor în formă pură permite folosirea lor în cercetarea mecanismelor obscure a creşterii şi ereditătii, mai ales în cercetările în domeniul cancerului.

Un alt produs biochimic, inosina, poate fi folosit pentru prelungirea duratei de conservare a sîngelui, înainte de transfuzii.

DL-homocistein-tiolactona. HCl se întrebuinţează în tehnologia alimentară, stabilizarea cauciucului şi în domeniul industriei textile.

Eterul etilic a *L*-cisteinei.HCl are aplicaţie practică în domeniul tehnologiei alimentare. *N,N'*—diciclohexilcarbodiimida oferă un excelent mijloc de sinteză pentru nucleofosfatide cît şi pentru compuşii nucleotidici şi peptide.

010—5—047

Macromolecule

DERIVAŢII POLIACRILAMIDEI Poliacrilamida este un compus macromolecular, solubil în apă şi neionogen.

Prin sulfometilarea poliacrilamidei, rezultă un compus care poate fi folosit pentru condiţionarea solului şi ca adaos la foraj. La un tratament cu hipohalogenuri şi hidroxid de sodiu, la temperatura camerii, o mare parte a grupelor amidice se transformă în grupe aminice, rezultînd amino-poliacrilamidă. Acest produs poate fi folosit la îmbunătăţirea rezistenţei hîrtiei la apă şi la încleierea ei. Poliacrilamida tratată cu formaldehidă şi apoi cu o amină dă compuşi aminometilaţi care pot servi ca produşi intermediari la fabricarea răşinilor, întrebuinţate pentru îmbunătăţirea rezistenţei hîrtiei la apă şi ca agenţi de precipitare la purificarea apelor reziduale.

010—4—031

UN NOU TIP DE RĂŞINI ALCHILICE Prin esterificarea anhidridei acidului 1-fenilnaftalin- 2,3 — dicarbonic cu glicerina, se formează compuşi policondensaţi de tipul 3 :2, care sînt termoreactivi, devenind infuzibili şi insolubili la încălzire îndelungată. Prin încălzirea concomitentă a unui ulei, a glicerinei şi a anhidridei acidului 1-fenilnaftalin- 2,3 — dicarbonic s-au obţinut răşini alchilice modificate, care sînt superioare răşinilor gliptalice modificate, folosite în prezent.

010—4—032

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE

Aportul industriei chimice din U.R.S.S. pentru sporirea recoltei. În U.R.S.S., numărul sortimentelor de îngrăşăminte minerale va creşte de la 17 tipuri, cîte erau în 1940, la 25 de tipuri în anul 1959. Printre tipurile noi de îngrăşăminte se enumără cele concentrate şi complexe, sărurile de potasiu lipsite de clor şi microîngrăşămintele. Producţia globală de îngrăşăminte minerale va atinge în anul 1964, 28—30 milioane tone, depăşind nivelul actual de cîteva ori.

Pentru asigurarea eficacităţii maxime a folosirii îngrăşămintelor minerale este necesară cunoaşterea condiţiilor climatice şi biologice de cultură. Astfel s-a constatat că sub influenţa clorului, calitatea unor plante agricole, ca de pildă a cartofului, tutunului, viţei de vie şi a plantelor citrice se înrăutăţeşte. Din această cauză, pe lîngă producţia clorurii de potasiu, se va dezvolta producţia sulfatului de potasiu, iar în viitor a sulfatului de potasiu şi magneziu, deoarece acesta din urmă este foarte eficace în solurile nisipoase. De asemenea, pentru a împiedeca fixarea acidului fosforic de către diferiţii cationi din sol (fier, aluminiu, etc) şi degradarea fosfaţilor solubili, se practică cu succes administrarea superfosfatului granulat şi neutralizat. Procesul de granulare al îngrăşămintelor azotoase de tip KAS micşorează higroscopicitatea lor şi le uşurează transportul. De aceea, în viitorul apropiat, se va produce sub formă de granule întreaga cantitate de îngrăşăminte azotoase de tip KAS, şi 60 % din cantitatea de superfosfat.

Ultimele realizări ale agrochimiei şi fiziologiei plantelor au subliniat importanţa folosirii microîngrăşămintelor care se administrează în proporţie de cîteva kilograme per hectar. Microîngrăşămintele de cupru, bor, mangan, etc, reglează procesele de metabolism, de creştere, de fructificare şi alte procese vitale ale plantelor, intensificînd rezistenţa lor faţă de boli.

Producţia îngrăşămintelor minerale se perfecţionează an de an. In ultimul timp un loc tot mai important capătă metoda obţinerii fosfaţilor fără consum de acizi, prin metoda tratării apatitei sau a fosfaţilor cu vapori de apă, la temperaturi ridicate. In viitorul apropiat se proiectează tratarea unei părţi a superfosfatului cu amoniac, pentru a înlătura higroscopicitatea lui. De asemenea, se examinează extinderea folosirii îngrăşămintelor în stare lichidă, care simplifică considerabil procesul fabricaţiei lor.

Un deosebit interes prezintă îngrăşămintele organo-minerale pentru a căror producţie poate fi folosită turba, cărbunele brun, celuloza şi alte produse naturale sau deşeuri industriale. Substanţele humice care intră în compoziţia acestor produse sînt capabile nu numai să hrănească plantele, ci şi să le stimuleze creşterea.

De asemenea, perspective importante prezintă folosirea cantităţilor uriaşe de bioxid de carbon provenite din industrie în special în sere şi răsadniţe.

In ceea ce priveşte producţia de insecticide, raticide, herbicide, fungicide, industria chimică din U.R.S.S. continuă să sporească atît numărul sortimentelor cît şi cantitatea de produse. In prezent, în U.R.S.S. şi în alte ţări sînt folosite aproximativ 350 substanţe chimice diferite, destinate protecţiei plantelor. Sortimentul acestor substanţe este necesar să se lărgească mereu, întrucît uneori se observă o imunizare a dăunătorilor şi a agenţilor diferitelor boli faţă de substanţele folosite. De aceea se va extinde producţia de insecticide sistemice care se injectează în sol şi care circulă prin sistemul vascular al plantelor, atribuind sucurilor lor proprietăţi toxice pentru diferiţi dăunători.

* * *

Repartiţia producţiei mondiale de polietilenă. In momentul de faţă producţia mondială de polietilenă atinge 150 000 t/an, din care circa 30 % este folosită de industria cablurilor, 30 % pentru fabricarea filmelor, 30 % ca masă plastică în diferite scopuri, iar 10 % pentru fabricarea tuburilor. Recent polietilena a început să fie utilizată sub formă de pelicule subţiri pentru izolarea zidurilor împotriva umidităţii, înlocuind cartonul asfaltat sau celelalte mijloace de izolare folosite pînă acum care s-au dovedit mai costisitoare şi mai puţin eficace.

* * *

Evoluţia industriei chimice din R. P. Polonă. In ultimii zece ani, industria chimică poloneză a cunoscut un avînt neîntîlnit pînă acum; astfel a fost construit un combinat de îngrăşăminte chimice la Kedzierzyn, au fost mărite uzinele de la Tarnow şi Chorzow, a fost reconstruit, după distrugerile provocate de război, marele combinat de la Oswiecim şi s-a dezvoltat considerabil industria cocsochimică.

Datorită acestei dezvoltări, R.P. Polonă a reuşit să exporte în anul 1955 aproape 200 produse chimice diferite în cincizeci de ţări.

Pentru principalele produse chimice, evoluţia producţiei în comparaţie cu situaţia dinaintea războiului este următoarea: în anul 1938, Polonia producea 189 000 t acid sulfuric, iar în 1954, producţia de acid sulfuric a depăşit 419 000 t. In ceea ce priveşte producţia de coloranţi de sinteză aceasta a evoluat de la 2 000 t în 1938 la 6 392 t în anul 1954, iar producţia firelor de mătase artificială a crescut în aceeaşi perioadă de la 6 000 t la 13 933 t.

In viitorii cîţiva ani, industria chimică din R. P. Polonă va cunoaşte o nouă dezvoltare. In marele combinat ce se va construi la Oswiecim se va produce benzină sintetică, cauciuc sintetic şi mase plastice, printre care policlorura de vinil. In combinatul ce se va construi la Kedzierzyn, în afară de cîteva sute de mii de tone de îngrăşăminte azotoase, se vor produce grăsimi sintetice, coloranţi de sinteză şi produse intermediare pentru industria medicamentelor.

* * *

Un centru de cercetări nucleare în R. P. Bulgaria. Recent a început în R. P. Bulgaria construirea unui centru de cercetări nucleare, care cuprinde un accelerator de particule şi un reactor nuclear. Aceste instalaţii sînt livrate de U.R.S.S. şi se vor monta şi pune în funcţiune cu ajutorul tehnicienilor sovietici.

* * *

Industria petrochimică. Unul din cele mai mari concerne petrochimice fabrică următoarele produse folosind ca materii prime ţiţeiul şi derivatele sale, precum şi gazele de sondă:

— Amoniac ... 50 000 t/an

— Solvenţi organici pornind de la propilenă şi butilenă: izopropanol, butanol secundar, acetona, metiletilcetonă şi metil-izobutilcetona.

— Butadienă şi cauciuc sintetic de tip GRS, acesta din urmă cu o capacitate de producţie de 89 000 t/an.

— Hidrocarburi aromatice: toluen, xilen şi în ultimul timp benzen; *p*—xilenul este folosit la fabricarea fibrelor de terilenă.

— Detergenţi sintetici derivaţi din alfa-olefine obţinute prin cracarea parafinelor.

— Glicerina şi produse intermediare: clorura de alil, prin clorurarea la temperatură înaltă a propilenei; ca subprodus se obţine un amestec de diclorpropan şi diclorpropilenă care constituie un excelent dezinfectant pentru sol. Clorura de alil este hidrolizată la alcool alilic, care serveşte la fabricarea de răşini pe bază de ftalat de dialil. Pentru sinteza glicerinei se trece prin diclorhidrina glicerinei, care este hidrolizată cu obţinerea de glicerină brută care este apoi purificată şi deshidratată. Un nou procedeu de fabricare a glicerinei, pus recent în fabricaţie, constă din acţiunea apei oxigenate asupra acroleinei. In afară de obţinerea glicerinei, clorura de alil mai

este folosită şi la fabricarea epiclorhidrinei care condensată cu difenilolpropan formează răşini de tip epikot.

— Alcool etilic, prin hidratarea directă a etilenei.

— Clorura de etil, prin clorurarea substitutivă a etanului şi folosirea acidului clorhidric rezultat pentru hidroclorurarea etilenei.

— Insecticide : aldrinul, obţinut prin reacţia dintre diciclohepta dienă cu hexaclorciclopentadienă. Diciclohepta diena rezultă prin acţiunea acetilenei asupra ciclopentadienei. Dialdrinul este obţinut prin epoxidarea aldrinului cu apa oxigenată.

— Mase plastice (polietilenă), plastifianţi, antioxidanţi pentru industria petroliferă, un inhibitor de coroziune în fază de vapori şi, însfîrşit, sulf din hidrogenul sulfurat existent în gaze.

* * *

Tendinţe în industria chimică pe plan mondial. In ultimul timp s-a observat o schimbare radicală în orientarea cercetărilor şi a producţiei industriei chimice din toată lumea. In ţările care dispun de o tehnică avansată şi de o experienţă bogată în chimie, eforturile depuse în cercetări, tind să se concentreze asupra unor obiective mult mai limitate decît pînă acum, acestea fiind în general legate de produse noi, foarte importante din punct de vedere economic şi care necesită procese de fabricaţie complexe. Punerea la punct a acestora a permis ţărilor beneficiare să concesioneze brevete sau chiar să livreze instalaţii complete ţărilor cu o industrie chimică mai puţin dezvoltată sau cu o experienţă tehnologică mai redusă.

Astfel U.R.S.S. livrează ţărilor din lagărul democratic instalaţii complete pentru o serie întreagă de produse, iar R. F. Germană sau Anglia livrează instalaţii .Indiei, Egiptului sau ţărilor din America de Sud. In procesul de perfecţionare al producţiei, în ţările în care există o industrie chimică mai dezvoltată, se constată că progrese rapide nu apar în ramurile industriei chimice de bază, ci în ramurile noi ale industriei chimice, cum ar fi de pildă în domeniul maselor plastice, a fibrelor sintetice şi a metalelor rare, asupra cărora se concentrează toate eforturile depuse de cercetători. Aşa de pildă, progresele recente făcute în polimerizarea etilenei în toate ţările care se ocupă de acestă problemă, au dus la posibilitatea obţinerii polietilenei în condiţii extrem de avantajoase, iar după calcule recente, polietilena obţinută prin procedeul Ziegler la presiune joasă nu revine, aşa cum s-a crezut pînă acum la un preţ de cost mai coborît decît cea obţinută la presiuni înalte, prin procedeul ICI.

Asigurarea de materii prime pentru fabricarea noilor produse constituie, de asemenea, una din preocupările importante ale cercetătorilor ; în acest sens trebuie menţionat ca exemplu un nou procedeu, recent pus la punct de obţinere a hidrocarburilor prin sinteză, pornind de la oxidul de carbon într-una din ţările care nu dispune de petrol, dar dispune în schimb de cantităţi mari de cărbuni.

O altă preocupare de prim ordin pe plan mondial este aceea de a pune la dispoziţia instalaţiilor necesare obţinerii energiei nucleare, a avioanelor de mare viteză şi chiar industriei chimice propriu zise, noile metale rare şi aliajele acestora, nefolosite încă pînă acum pe scară industrială. In acest sens, fabricarea uraniului, a zirconiului, a beriliului, a titanului şi a aliajelor de aluminiu rezistente la temperaturi ridicate, necesită instalaţii complicate, iar cerinţele mereu crescînde de a obţine cantităţi din ce în ce mai mari de asemenea materiale implică investiţii costisitoare pe care chimiştii se străduiesc să le reducă prin încercări din cele mai variate de simplificare a tehnologiei lor de fabricaţie.

O altă tendinţă ce trebuie, de asemenea, semnalată este aceea de a folosi anumite materii prime „consacrate" pentru o anumită producţie, în alte scopuri, în vederea obţinerii de produse noi. Aici nu este cazul să citâm exemplul de-a dreptul spectaculos al petrochimiei, care în unele ţări a ajuns să acopere prin prelucrarea ţiţeiului şi a gazelor naturale 75 % din totalul producţiei de produse organice în timp ce cu 30 de ani în urmă, cu toate că producţia de produse organice era de zeci de ori mai mică, ea era acoperită numai în proporţie de 1 % din petrol, ci exemple de mai mică anvergură dar totuşi interesante ; astfel, în Norvegia s-a pus la punct un procedeu de fabricare de mase plastice din deşeurile rezultate în industria conservelor de peşte, iar în S.U.A. seul de bovine este transformat în acizi graşi prin acţiunea acidului azotic, sau în detergenţi, printr-o metodă cu totul deosebită de cele folosite pînă acum.

Procedeele folosite pentru obţinerea aceloraşi produse încep să se diferenţieze unele de altele, fiecare dintre ele menţinîndu-şi actualitatea atît din punct de vedere tehnic, cît şi economic. Aşa de pildă în timp ce în Franţa se obţin alcooli graşi, de ani de zile printr-un procedeu catalitic la presiuni înalte, iar instalaţiile existente îşi măresc capacitatea folosind principiul utilizat pînă acum, în Belgia o nouă instalaţie de alcooli graşi funcţionează pe principiul hidrolizei continue, total deosebit de primul procedeu menţionat.

Şi, în sfîrşit, o altă tendinţă ce se manifestă în industria chimică pe plan mondial şi trebuie de asemenea relevată, este anvergura staţiilor pilot şi experimentele care în ultimii ani au crescut atît ca număr, cît şi ca complexitate. Nu se mai obişnuieşte să se treacă din faza de laborator în industrial pentru nici un procedeu nou, oricît de simplu ar apare la prima vedere. Dacă pentru un produs oarecare există mai multe procedee de fabricaţie de luat în consideraţie, se construiesc atîţia piloţi sau staţii experimentale cîte procedee de fabricaţie există, iar instalaţia finală se proiectează numai pe baza concluziilor trase din funcţionarea tuturor acestora. Instalaţiile experimentale sînt pe cît posibil automatizate complet, chiar dacă costul automatizării este de multe ori acelaşi pentru o instalaţie experimentală ca şi pentru una industrială definitivă, iar variaţia tuturor parametrilor care concură în procesul de fabricaţie se face în limitele cele mai largi posibile pentru a se ajunge în final la soluţia constructivă cea mai economică sau de cea mai mare productivitate.

* * *

Un nou tip de reactor chimic. Recent a fost pus la punct un nou tip de reactor chimic cu totul revoluţionar, care permite efectuarea de reacţii la temperaturi şi presiuni extrem de ridicate.

Pornindu-se de la principiul că motorul de automobil este în ultimă analiză un reactor chimic în care la presiuni şi temperaturi mari viteza de reacţie este foarte mare în procesul combustiei, dînd naştere la produşi diferiţi în funcţie de condiţiile în care decurge procesul, s-a pornit la realizarea unui reactor care constă dintr-un cilindru prevăzut cu un piston care poate comprima amestecul de reactanţi pînă la presiunea de 7 000 at, iar temperaturile la care se poate ajunge ating 5 500°C. Această reacţie poate fi scurtată la cinci zecimi de miimi de secundă, urmînd ca după un interval egal de timp cu cel anterior, gazele fiind complet destinse, să revină la temperatura normală. Datorită acestei destinderi atît de bruşce, se pot obţine viteze de răcire de 550 000 °C pe secundă. Cu ajutorul acestui reactor se pot studia fazele intermediare într-o reacţie efectuată pînă la 5 500 °C şi la presiuni de 7 000 at, răcirea practic instantanee ce urmează imediat, permiţînd menţinerea şi apoi izolarea eventualilor compuşi intermediari formaţi în timpul reacţiei.

Acţionarea atît de rapidă a pistonului în cilindru se face cu aer comprimat.

Deşi se află deabia la începutul experimentărilor, noului tip de reactor i se întrevăd utilizări multiple, atît în cercetări cît şi în aplicaţii industriale, unde se pare că va înlocui coloanele de presiune înaltă, folosite pînă acum în diferite sinteze.

* * *

O nouă uzină pentru chimizarea acetilenei. O nouă uzină destinată fabricaţiei la presiuni înalte a derivaţilor acetilenei a fost recent pusă în funcţiune. Această instalaţie a cărei investiţii au atins 6 milioane dolari, produce vinilpirolidonă şi polivinilpirolidonă folosită în fabricarea produselor cosmetice ca loţiuni pentru piele, creme de ras, produse contra transpiraţiei, etc, precum şi polivinilpirolidonă iodată care este un bactericid, fungicid şi viricid foarte activ şi care este mai puţin toxic decît orice alt compus similar al iodului.

Uzina va produce, de asemenea, alcool propargilic, bromură de propargil, butindiol, 1,4 butandiol, butirolactonă, pirolidonă şi metilpirolidonă.

Al XVI-lea Congres internaţional de chimie pură şi aplicată se va ţine la Paris între 18 şi 24 iulie 1957. El va coincide cu a XIX-a conferinţă a Uniunii internaţionale de chimie pură şi aplicată. Tot în acelaşi timp se va ţine şi festivitatea aniversării centenarului înfiinţării Societăţii „Societé Chimique de France".

Congresul se va ţine pe trei secţii :

1. Secţia de chimie fizică, în care se vor ţine comunicări despre :
   — aspecte fizico-chimice ale radioelementelor ;
   — arderea amestecurilor gazoase ;
   — apa în compuşii chimici ;
   — difuzarea în lichide şi geluri : reacţii şi structuri.
2. Secţia de chimie anorganică, în care se vor ţine comunicări despre :
   — combinaţiile solide ale metalelor tranzitorii ;
   — compuşii borului cu metaloizi ;
   — proprietăţile chimice ale actinidelor ;
   — proprietăţile chimice ale substanţelor la temperaturi ridicate.
3. Secţia de chimie organică, în care se vor ţine comunicări despre :
   — mecanisme de reacţii şi transpoziţii intramoleculare ;
   — combinaţiile organo-metaloidice ;
   — reacţii selective şi fenomene de orientare : stereochimia ;
   — structura şi sinteza de compuşi naturali (produşi macromoleculari).

Programul va cuprinde circa 15 conferinţe principale. Inscrierile pentru comunicări la congres, cărora trebuie alăturată conferinţa şi un scurt rezumat, se primesc pînă la data de 1 martie 1957, la Paris, prin organele naţionale afiliate Uniunii, (la noi Secţia de Chimie A.S.I.T.).

* * *

Consiliul Institutului Internaţional de Chimie Solvay s-a ţinut la Bruxelles, între 22—26 mai 1956. El a fost consacrat problemelor actuale de chimie generală şi anorganică : compuşi nestoechiometrici, chimia complecşilor, reacţii între solide. La acest consiliu au participat 30 personalităţi din lumea ştiinţifică internaţională. Şedinţele au fost prezidate de Prof. Ubbelhode.

Ecoul Revistei de Chimie peste hotare

Revista de chimie a cîştigat în ultimii ani preţuirea nu numai a cititorilor din ţară, ci şi a celor din străinătate. Articolele publicate în revistă, printre care o parte oglindesc lucrări cu caracter de originalitate, sînt semnalate şi recenzate în revistele din străinătate şi unele din ele sînt citate sau fac obiectul de discuţie în consfătuiri şi congrese ale societăţilor de specialitate similare din ţările de democraţie populară din jur.

O atenţie deosebită ne este acordată de revistele de specialitate din Uniunea Sovietică. Astfel, revista sovietică „Referativnîi Jurnal Himia" din 1956 referă asupra următoarelor articole din revista noastră :

Nr. 1

1724 *Huch Al., Trandafirescu Gh., Nicolau Al., Smorjevschi M., Cristea E.* : „Fabricarea cetonelor alifatice prin dehidrogenarea alcoolilor secundari".
„Revista de Chimie" 1954, nr. 9, 431—436.

1098 *Frehden O.*, „Metodă volumetrică rapidă de determinare a potasiului şi separarea acestuia de magneziu".
„Revista de Chimie" 1954, nr. 11, 559—560.

1208 *Miss A., Iancu S.* : „O nouă metodă pentru dozarea tiosemicarbazidei pe cale potenţiometrică".
„Revista de Chimie" 1954, nr. 8, 399—401.

Nr. 2

4419 *Minţer I., Dobrescu C.* : „Fabricarea unui important produs pentru combaterea dăunătorilor agricoli : cloropicrina".
„Revista de Chimie" 1955, nr. 5, 238—240.

4417 *Domnică Gh.* : „Chimia insecticidelor vegetale"
„Revista de Chimie" 1955, nr. 6, 283—286.

5761 *Löbel M.* : „Folosirea cărbunelui şi a grafitului în construcţia utilajului chimic".
„Revista de Chimie" 1954, nr. 1, 15—26.

Nr. 3

7301 *Frehden O., Ionaşcu F.* : „Prepararea chimicalelor libere de arsen".
„Revista de Chimie" 1954, nr. 12, 619—623.

Nr. 4

10461 *Siniansky V., Bîrlogeanu C.* : „Fabricarea refractarelor aluminoase".
„Revista de Chimie" 1955, nr. 4, 193—201.

11922 *Coniver S.* : „Despre intoxicaţiile cu unele substanţe toxice industriale".
„Revista de Chimie" 1955, nr. 5, 255 — 258.
nr. 6, 313—317.

11815 *Esayan Mariana, Florea Cornelia* : „Calculul tehnologic al instalaţiilor de absorbţie".
„Revista de Chimie" 1955, nr. 4, 177—184.

10324 *Focşăneanu I. J.* : „Din problemele hexaclorciclohexanului".
„Revista de Chimie" 1955, nr. 7, 340—344.

Nr. 5

12355 *Robu I. V.* : „Contribuţii la cunoaşterea relaţiilor de echilibru al soluţiilor neideale".
„Revista de Chimie" 1953, nr. 5, 35—41

Nr. 6

16698 *Creangă O.* : „Fabricarea bioxidului de mangan depolarizant pe cale electrochimică".
„Revista de Chimie" 1954, nr. 11, 532—536.

Nr. 7

19878 *Creangă O.* : „Aplicarea pompei Mamuth acţionată cu abur, în electroliza cu catod de mercur".
„Revista de Chimie" 1955, nr. 8, 411—418.

19616 *Miss A., Chiale R.* : „Dozarea nitrofuranului pe cale polarografică"
„Revista de Chimie " 1955, nr. 1, 41—46.

19617 *Miss A., Iancu S.* : „Dozarea *p*-cloranilinei pe cale potenţiometrică".
„Revista de Chimie", 1954, nr. 11, 563—565.

19728 *Răitaru O.* : „Aplicarea metodei inovatorului sovietic Krivoşeikin în industria acidului sulfuric în R.P.R.".
„Revista de Chimie" 1955, nr. 8, 399—402.

Nr. 8

21593 *Corlăţeanu E.* : „Probleme actuale în domeniul folosirii energiei ultrasonore în chimie".
„Revista de Chimie" 1955, nr. 9, 476 — 482.
nr. 10, 528—536.

21567 *Nicolescu I. V., Pîrlea Th.* : „Viaţa şi opera Acad. G. Spacu".
„Revista de chimie" 1955, nr. 11

Nr. 9

27718 *Süszer A., Alexandrescu G.* : „O nouă cale de înnobilare a tananţilor vegetali indigeni".
„Revista de Chimie" 1955, nr. 5, 246—248.

27082 *Simonyi Fr., Bolcescu N. D.*: „Cauciucul ca material de protecţie în aparatura chimică".
„Revista de Chimie" 1955, nr. 1, 34—35.

25900 *Liteanu C.*: „Prelucrarea rezultatelor analizelor chimice şi în general a rezultatelor oricărei determinări."
„Revista de Chimie" 1954, nr. 12, 591—595.

27997 *Mihalcu M.*: „Aparatura de control din industria chimică şi acţiunea mediului intern şi extern".
„Revista de Chimie" 1955, nr. 6, 291—299.

27909 *Ruckenstein E.*: „Calculul schimbului de căldură în cazul recirculării".
„Revista de Chimie" 1955, nr. 5, 242—245.

Nr. *10*

30024 *Goidea D.*: „Filtre cu nisip pentru limpezirea apei industriale".
„Revista de Chimie" 1955, nr. 7, 345—349.

29595 *Petcov N.*: „Fabricarea D.D.T.-ului".
„Revista de Chimie" 1955, nr. 7, 521—527.

29269 *Rădulescu M. F.*: „Dozarea gravimetrică de cationi şi anioni fără calcinarea, prin îndepărtarea apei cu acetonă".
„Revista de Chimie" 1954, nr. 11, 561—562.

31408 *Robu I. V.*: „Asupra unui nou aspect al mecanismului fracţionării".
„Revista de Chimie" 1955, nr. 3, 117—124.

28661 *Ruckenstein E.*: „Contribuţie la teoria chemosorbţiei".
„Revista de Chimie" 1955, nr. 7,371—374.

Nr. *11*

32455 *Avram M. Trandafirescu G., Laufer J.*: „Cercetări în domeniul sintezei unor produşi antimalarici, biguanidinele".
„Revista de Chimie", 1955, nr. 6, 274—279.

33158 *Banciu S. A.*: „Valorificarea serpentinelor romîneşti".
„Revista de Chimie" 1955, nr. 9, 497—499.

32264 *Superceanu C., Maieru O.*: „Asupra chimismului scheelitelor".
„Revista de Chimie" 1955, nr. 9, 483—485.

32970 *Sorin Th.*: „Despre unele probleme tehnice şi organizatorice ale sectorului de chimie anorganică" 1. Industria acidului sulfuric.
„Revista de Chimie" 1955, nr. 9, 453—457.

* * *

Uneori chiar reviste de specialitate străine cu alt profil decît Revista de Chimie, citează şi comentează articolele publicate.

Astfel, revista franceză: „Industrie du pétrole" comentează pe larg pe o pagină întreagă articolul „Butadiena din alcool etilic în strat fluidizat" de ing. Mariana Esayan şi ing. Ion Ciolan publicat în Revista de Chimie nr. 1, 1956.

În acelaşi număr, la pag. 31 referă articolul tov. ing. Ulisse Corina despre „Îmbunătăţirea procesului tehnologic la fabricarea acidului azotic prin stabilirea condiţiilor optime de oxidare a amoniacului", din Revista de Chimie nr. 2 1956 arătînd că sînt prezentate rezultatele unui studiu la scară industrială. Aceeaşi revistă „Industrie du pétrole", în numărul său din ianuarie 1956, recenzează la pag. 43, articolele „Alcoolii naftenici" de dr. M. Klang, ing. E. Paltin şi ing. M. Cristea şi „Contribuţii asupra innobilării industriale a acizilor naftenici" de ing. St. Anastasiu, ambele publicate în Revista de Chimie nr. 9 din 1955.

Aceste cîteva exemple arată ecoul larg pe care Revista de Chimie l-a căpătat în ultimii ani în presa de specialitate din străinătate.

Consfătuirea „Problema tananţilor în cel de-al doilea cincinal"

În ziua de 19 iulie a. c. s-au desfăşurat în Bucureşti lucrările consfătuirii „Problema tananţilor în cel de-al doilea cincinal" organizată de Secţia Chimie a Consiliului Central ASIT în colaborare cu Ministerul Industriei Chimice.

La consfătuire au participat ingineri şi tehnicieni din Ministerul Industriei Chimice, Ministerul Industriei Uşoare, Comitetul de Stat al Planificării, institutele ICECHIM, IPIU şi ICTPC şi din întreprinderile de pielărie din Capitală.

În consfătuire au fost prezentate referatele:

„Posibilităţile şi condiţiile de aprovizionare a industriei de pielărie cu tananţi vegetali şi sintetici" de ing. N. Sucitulescu- M. I. U.

„Realizarea tananţilor sintetici pe bază de beta-naftol, fenol, crezoli şi motftan" de ing. I. Joo—M. I. Ch.—Staţia Chimică Experimentală nr. 3.

„Probleme şi perspective de aprovizionare a ţării cu materii tanante exclusiv indigene" — de ing. A. Süszer-ICECHIM.

„Analiza bazei de materii prime pentru fabricarea tananţilor în R. P. R."—de ing. M. Beri şi ing. V. Mitrofanovici—M. I. Ch.

Din discuţiile purtate a reeşit că este necesar să se examineze posibilităţile de lărgire a bazei de tananţi indigeni, respectiv de reducere a importului de tananţi vegetali prin producţie proprie şi folosirea de sortimente de sintani de înlocuire şi auxiliari. Participanţii la discuţii au fost unanimi în ceea ce priveşte necesitatea fabricării şi folosirii tananţilor sintetici.

În urma discuţiilor ce au avut loc, consfătuirea a adoptat rezoluţia cu următoarele recomandări:

Ministerul Industriei Chimice şi Ministerul Industriei Uşoare să ia măsuri pentru producerea, începînd din 1956—1957, a unor cantităţi suficiente de tananţi sintetici de diferite tipuri, propuşi în cadrul consfătuirii, şi alte tipuri care să poată fi experimentate industrial de Ministerul Industriei Uşoare în aşa fel ca după o perioadă de experimentare de aproximativ 2 ani să se cunoască sortimentele de taninuri sintetice cele mai indicate, care pot fi fabricate pe scară industrială în R. P. R. şi cu care să se înlocuiască o parte a tananţilor din import.

Ministerul Industriei Uşoare să continue să folosească în 1956—1957 pe scară semiindustrială, şi apoi industrială, noile sortimente de tananţi vegetali şi sintani propuşi şi să indice buchetul cel mai indicat de tananţi ce urmează a se utiliza în procesul de tăbăcire, pe baza căruia să se îndrepte producţia viitoare pe sortimente.

S-a recomandat, de asemenea, ca, un grup de specialişti să fie trimişi pentru schimb de experienţă în U. R. S. S. şi ţările de democraţie populară care produc şi utilizează tananţi sintetici şi vegetali.

* * *

Prof. Dr. Heinrich H. Franck, care a vizitat în luna septembrie ţara noastră, a prezentat în cadrul ASIT conferinţa „Modificarea bazei de materii prime în industria chimică organică şi influenţa ei asupra tehnologiei chimice".

Prof. Dr. H. H. Franck este membru al Academiei de Ştiinţe a R. D. Germane şi preşedinte al asociaţiei „Kammer der Technik" (corespunzînd cu ASIT). El este conducătorul Institutului de cercetări pentru chimia silicaţilor şi autor a numeroase lucrări ştiinţifice. Pentru activitatea sa ştiinţifică valoroasă prof. dr. H. H. Franck a fost distins cu premiul naţional al R. D. Germane.

BIBLIOTECA TEHNICĂ

CĂTRE CITITORI

In vederea îmbunătăţirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacţie invită toţi inginerii, chimiştii şi tehnicienii care activează în industrie, să trimită redacţiei spre publicare, lucrările lor ştiinţifice şi practice.

Profesorii, conferenţiarii şi asistenţii învăţământului superior sînt rugaţi să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor şi în special lucrările legate de industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugaţi a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză, etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective şi să conţină propunerii de îmbunătăţire a proceselor tehnologice şi a indicilor tehnico-economici şi studii privind reducerea preţului de cost.

Articolele care conţin lucrări documentare de sinteză asupra unei probleme pe bază de literatură, trebue să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucrărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective.

1. Lucrări originale maximum 15 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experienţa practică din industrie, maximum 12 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

3. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 14 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

4. Aparate sau instalaţii noi, propuneri de automatizare şi mecanizare, maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

5. Lucrări de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoţite de desenele şi legendele respective cît şi de un scurt rezumat al lucrării, la adresa; Str. Ion Ghica nr. 3, etaj. I, telef. 3.07.30

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **St. Lupan**, redactor responsabil adjunct, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, — laureat al Premiului de Stat, conf. **I. Drimuş** — laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **C. Liteanu**, acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu**, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu** — membru corespondent al Academiei R.P.R. şi laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan.**

Nomogramă pentru determinarea analitică a bioxidului de siliciu, pierderii la calcinare și umidității

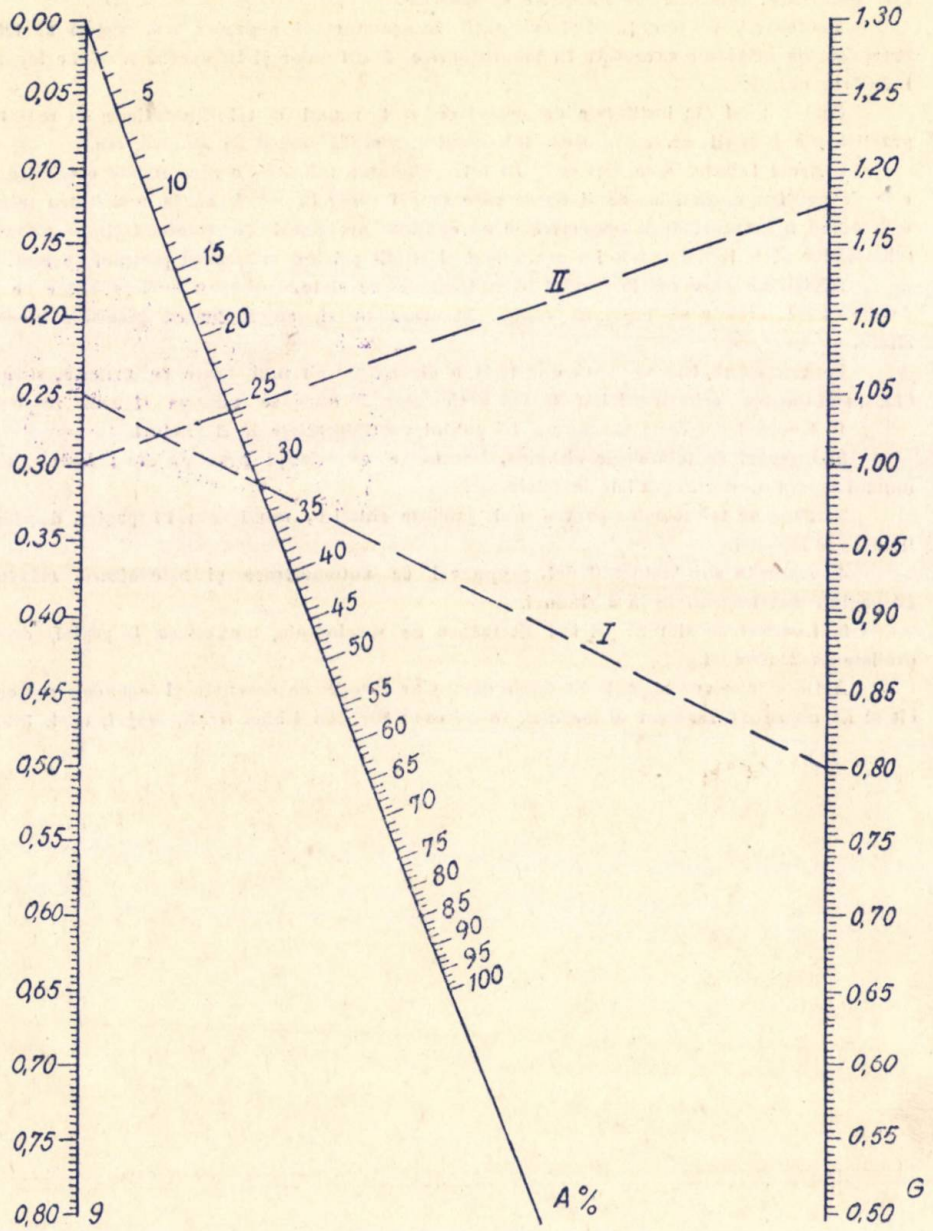
Dr. **O. Frehden** și ing. **Sara Heller**

Formula de calcul

$$A\ \% = \frac{100\ g}{G}$$

în care :

A — procente de SiO_2 sau P. C. și H_2O sau R_2O_3 căutate ;
G — cantitatea de substanță cîntărită pentru analiză (g) ;
g — cantitatea de SiO_2, P. C., substanțe volatile, apă sau R_2O_3 găsită prin analiză (g).



Exemplul I Se cîntăresc pentru anvliză 0,8 g bauxită. Se obțin 0,25 g SiO_2. Se unește punctul 0,8 de pe scala G cu punctul 0,25 de pe scala g. Se citește pe scala A 31,2 % SiO_2.

Exemplul II. Se cîntăresc pentru analiză 1,1750 g substanță umedă. După menținere în etuvă la 105°, substanță cîntărește 0,8750 g. Diferența 0,3000 g reprezintă apa evaporată. Se unește punctul 1,1750 de pe scala G cu punctul 0,3000 de pe scala g. Se citește pe scala A 25,6 % umiditate.

C. 1712 Intreprinderea Poligrafică Nr. 3 — București — R.P.R.

LEI 5

E 1446

R

KAT

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI CHIMICE ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R. P. R.

Institut. de Documentare Tehnică
BUCUREŞTI
SCHIMB - CHANGE
VYMENA - WYMIANA
TAUSCH - ОБМЕНА

11

1956

S U M A R

Pag.

.*.: A 39-a aniversare a marii revoluții socialiste din Octombrie 625
.*.: Problemele industriei chimice în activitatea A.S.I.T. 626
E. Popescu: Insecticide organo-fosforice . . 629
E. Gotthard și *M. Gotthard*: Influența randamentului de distilare asupra componenților amestecului de *n*-hexan, metilciclopentan, benzen prin rectificare extractivă cu anilină 634
I. Drimuș și *J. Camil*: Măsuri generale de protecție la manipularea substanțelor radioactive 639
A. Ionescu: Tăbacire fără tanin 647
M. Zapan și *E. Vrăbiescu*: Prepararea unui cationit (dedurizant) din cocsul de petrol . 654
LABORATOR
Gh. Pavlovschii și *E. Gruia*: O contribuție la metoda de analiză flamen-fotometrică . . 657
M. Scumpu și *M. Fruchter*: Metodă pentru stabilirea concentrației de zinc în soluțiile de la extragerea electrolitică a zincului . 659
S. Lupan: Dozarea gravimetrică a cerului și toriului în minereuri 661
NOTE 665
DOCUMENTARE 668
NOTE ECONOMICE ȘI INDUSTRIALE MONDIALE 678
CRONICĂ 680
DIN ACTIVITATEA ASIT
RECENZII

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

.*.: 39-тая годовщина Великой Октябрьской Социалистической Революции 625
Вопросы химической промышленности в рамках деятельности АСИТ. 626
Е. Попеску: Органо-фосфорные инсектициды. 629
Ф. Готтард и *М. Готтард:* Влияние к.п.д. разгонки на компоненты смеси *n*-гексана, метилциклогексана, бензола при экстрактивной ректификации анилином 634
И. Дримуш и *Ж. Камил:* Общие защитные мероприятия при работе с радиоактивными веществами. 639
А. Йонеску: Дубление без танина . . . 647
М. Запан и *Е. Врабиеску:* Изготовление катионита из нефтяного кокса для снижения жесткости. 654
ЛАБОРАТОРИЯ
Г. Павловский и *Е. Груя:* О методе фламенфотометрического анализа 657
М. Скумпу и *М. Фрухтер:* Метод определения концентрации цинка в растворах от электролитного извлечения цинка . . . 659
С. Лупан: Гравиметрическая дозировка церия и тория в руде 661
ЗАМЕТКИ
ДОКУМЕНТАЦИЯ 665
РЕЦЕНЗИИ 668
ЗАРУБЕЖНАЯ ЭКОНОМИКА И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ 678
ХРОНИКА 680
ИЗ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ АСИТ
РЕЦЕНЗИИ

S O M M A I R E

Page

.*.: Le 39-ième anniversaire de la grande révolution socialiste d'octobre 625
.*.: Les problèmes de l'industrie chimique dans l'activité A.S.I.T 626
E. Popescu: Les insecticides organo-phosforiques 629
F. Gotthard et *M. Gotthard*: L'influence du rendement de distillation sur les components d'un mélange de *n*-hexane, méthylcyclopentane, benzène par réctification extractive à l'aide de l'aniline 634
I. Drimuș et *J. Camil*: Mesures générales de protection pendant la manipulation des substances radioactives 639
A. Ionescu: Tanner sans tanin 647
M. Zapan et *E. Vrăbiescu:* Préparation d'un cationite (dédurisant) à partir du coke de pétrole 654
LABORATOIRE
Gh. Pavlovschii et *E. Gruia*: Contribution à la méthode d'analyse flamme-photométrique 657
M. Scumpu et *M. Fruchter*: Methode de détermination de la concentration du zinc dans les solutions de l'éxtraction éléctrolitique du zinc 659
S. Lupan: Le dosage gravimétrique du cérium et thorium dans les minéraux 661
NOTES 665
DOCUMENTATION 668
NOTES ECONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES 678
CHRONIQUE 680
DE L'ACTIVITÉ A.S.I.T.
RECENSIONS

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

.**: Zum 39. Jahrestag der grossen sozialistischen Oktober-Revolution 625
.*.: Die Probleme der chemischen Industrie in der A.S.I.T.-Tätigkeit 626
E. Popescu: Organisch-phosphorische Insektenbekämpfungsmittel 629
F. Gotthard und *M. Gotthard:* Der Einfluss der Destillationsausbeute bei Trennung der Gemisch-Komponenten *n*-Hexan, Methylcyclopentan, Benzen durch Extraktionsrektifikation mit Anilin 634
I. Drimuș und *J. Camil*: Allgemeine Schutzmassregeln bei Handhabung radioaktiver Substanzen 639
A. Ionescu: Gerben ohne Tanin 647
M. Zapan und *E. Vrăbiescu*: Die Bereitung eines Kationiten (Wasserenthärtungsmittel) aus Petroleumkoks 654
LABORATORIUM
Gh. Pavlovschii E. und *Gruia*: Ein Beitrag zur flammen-photometrischen Analysenmethode 657
M. Scumpu und *M. Fruchter*: Eine Methode für die Bestimmung der Zinkkonzentration in Lösungen elektrolitischer Zinkausscheidung 659
S. Lupan: Die gewichtsanalytische Bestimmung des Ceriums und Thoriums in Mineralien . 661
NOTEN 665
DOKUMENTATION 668
WIRTSCHAFTLICHE UND INDUSTRIELLE NOTEN 678
CHRONIK 680
AUS DER ASIT-TÄTIGKEIT
RENZENSIONEN

Elena Popescu: **Insecticide organo-fosforice.**

După o scurtă expunere în legătură cu constituţia chimică a insecticidelor organo-fosforice, se citează cîţiva compuşi sintetizaţi în ultimii ani şi care au acţiune toxică mai redusă, ceea ce face ca folosirea lor să fie posibilă fără riscuri.

Е. Попеску: **Органо-фосфорые инсектициды.**

После краткого изложения химического состава органо-фосфорных инсектицидов описывается ряд синтезированных в течение последних лет, препаратов обладающих пониженной токсичностью, чем устраняется воз-

Elena Popescu: **Organisch-phosphorische Insektenbekaempfungsmittel.**

Nach einer kurzen Auseinandersetzung über die chemische Beschaffenheit der organisch-phosphorischen Insektenbekämpfungsmittel, führt der Verfasser einige in den letzten Jahren synthetisierte Verbindungen an, die eine etwas verminderte Giftwirkung aufweisen, so-

F. Gotthard şi Martha Gotthard: **Influenţa randamentului de distilare asupra componenţilor amestecului de *n*-hexan, metilciclopentan, benzen prin rectificare extractivă cu anilină.**

In cadrul acestui articol sînt redate rezultatele experimentale parţiale obţinu-

Ф. Готтард и М. Готтард: **Влияние к.п.д. разгонки на компоненты смеси н-гексана, метилциклопентана, бензола при экстрактивной ректификации анилином.**

В статье описанны частичные экспериментальные результаты разделения компонентов смеси н-гексана, ме-и-

F. Gotthard und Martha Gotthard: **Der Einfluss der Destillationsausbeute bei Trennung der Gemisch-Komponenten *n*-Hexan, Methylcyclopentan, Benzen durch Extraktionsrektifikation mit Anilin.**

Im Rahmen dieser Veröffentlichung werden die erhaltenen Teilergebnis-

I. Drimuş şi J. Camil: **Măsuri de protecţie la manipularea substanţelor radioactive.**

Articolul descrie măsurile generale cele mai importante care se iau în laboratoarele unde se lucrează cu substanţe radioactive, pentru a preveni efectele nocive ale radiaţiilor ionizante asupra

И. Дримуш и Ж. Камил: **Общие защитные мероприятия при работе с радиоактивным веществами**

В статье описываются наиболее существенные меры, применяемые в лабораториях, в которых используются радиоактивные вещества, в целях предупреждния вредного десйствия

I. Drimuş und J. Camil: **Allgemeine Schutzmassregeln bei Handhabung mit radioaktiven Substanzen.**

Der Artikel beschreibt die wichtigsten allgemeinen Massnahmen, welche in den Laboratorien getroffen werden, wo mit radioaktiven Stoffen gearbeitet wird um das Laborpersonal von den schädlichen

A. Ionescu: **Tăbăcire fără tanin.**

Se face un studiu al răşinilor sintetice întrebuinţate în tăbăcărie fie cu scopul de a transforma pielea crudă în piele tăbăcită, fie cu scopul de a impregna pielle tăbăcite în vederea îmbunătăţirii calităţii.

Se prescrie o metodă de tăbăcire experimentală cu răşini metilol-ureeice care

А. Ионеску: **Дубление без таннина.**

Рассматриваются синтетические смолы, применяемые в дублении либо с целю превращения сырой кожи в дубленую, либо для пропитки дубленной кожи в целях улучшения ее качества.

A. Ionescu: **Gerben ohne Tanin.**

Das Studium der synthetischen in den Gerbereien benützten Harze um Rohleder in Gerbleder zu verwandeln oder gegerbtes Leder zwecks Qualitätsverbesserung zu behandeln, bildet den Gegenstand obiger Ausführung.

Es wird eine experimentelle Gerbme-

M. Zapan şi Elvira Vrăbiescu: **Prepararea unui cationit (dedurizant) din cocsul de petrol.**

Autorii au preparat un cationit (dedurizant) prin sulfonarea cocsului de petrol. Preparatul „sulfococs" prezintă aproximativ aceleaşi calităţi şi capacitate

М. Запан и Эльвира Врабиеску: **Изготовление катионита из нефятного кокса для снижения жесткости воды**

Авторы изготовили катионит для снижения жесткости воды путем сульфонирования неф-фтяного кокса. Продукт „сульфококс" обладает примерно

M. Zapan und Elvira Vrăbiescu: **Die Bereitung eines Kationiten (Wasserenthärtungsmittel aus Petroleumkoks.**

Die Verfasser haben ein Kationit (Wasserenthärtungsmittel durch Verschweflung von Petroleumkoks erzeugt. Das Präparat „Sulfococs" hat ungefähr die gleichen Eigenschaften, und das gleiche

Gh. Pavlovschii şi E. Gruia: **O contribuţie la metoda de analiză flamen-fotometrică.**

Autorii arată posibilitatea de a cerceta desfăşurarea unei reacţii chimice prin înregistrarea schimbărilor în condiţii

Г. Павловрский и Е. Груя: **О методе фламен-фотометрического анализа**

Авторы указывают на возможность исследования хода химической реакции посредством записи имеющих место превращений в энергетических усло-

Gh. Pavlovschii und E. Gruia: **Ein Beitrag zur flammen-photometrischen Analyseumethode.**

Der Verfasser führt die Möglichkeiten an, durch Eintragung der Veränderungen in den energetischen Bedingungen des Elektrons mit Hilfe des Flammen

Maria Scumpu şi M. Fruchter: **Metodă pentru stabilirea concentraţiei de zinc în soluţiile de la extragerea electrolitică a zincului.**

Autorii propun introducerea unei metode noi, expeditive şi suficient de precise pentru condiţiile tehnice ale electrometalurgiei zincului.

Мария скумпу и М. фрухте: **Метод определения концентрации цинка в растворах от электролитного извлечения цинка**

Авторы вносят предложение по внедрению нового скоростного метода достатично точного для технических условий электрометаллургии цинка.

Maria Scumpu und M. Fruchter: **Eine Methode fuer die Bestimmung der Zinkkonzentration in Loesungen elektrolitischer Zinkausscheidung.**

Die Verfasser schlagen die Einführung einer neuen schnellen und genügend präzisen Methode für die technischen Bedingungen der Elektro-Metallurgie des Zinks

Sanda Lupan: **Dozarea gravimetrică a ceriului şi toriului în minereuri.**

S-a studiat metoda de dozare gravimetrică a ceriului şi troriului în minereuri, determinînd modul cel mai indicat pentru dezagregare şi stabilind condiţiile optime de precipitare şi separare.

Санда Лупан: **Гравиметрическая дозаровка церия и тория в руде**

В настоящей стаеть исследован метод гравиметрической дозировки церия и оория в руде, причем определяется наиболее подходящий способ распада и уточняются оптимальные условия осаждения и отделения.

Sanda Lupan: **Die gewichtsanalytische Bestimmung des Ceriums und Thoriums in Mineralien.**

Es werden die geeigneste Methode der Trennung und die günstigsten Niederschlags-und Trennungsbedingungen angegeben.

Die Trennung des Ceriums und Tho-

dass dieselben ohne Gefahr benützt werden können.

Es wird der Wirkungsmechanismus der organo-phosphorischen Insektenbekämpfungsmittel im tierischen Organismus wie auch in pflanzlichen Organismen gezeigt.

Revista de Chimie, VII, (1956) nr. 11 (noemb.)

можная опасность при их применении.

Указывается механизм действия органо-фосфорных инсектицидов на животный организм и обмен вещества, вызываемый ими в растительных организмах.

Revista de Chimie, VII, (1956) nr. 11 (noemb.)

Se arată mecanismul de acțiune al insecticidelor organo-fosforice în organisme animale și vegetale.

Revista de Chimie, VII, (1956) nr. 11 (noemb.)

---

se wiedergegeben, die bei den Trennungsversuchen der Komponenten in Gemischen von n-Hexan, Methylcyclopentan, Benzen durch Extraktionsrektifikation mit Anilin erhalten werden; diese Ergebnisse werden mit den nach der Methode Gilliland errechneten Trennungen verglichen.

Revista de Chimie, II, (1956) nr. 11 (noemb.)

цилклопентана и бензола подсредством экстрактивной ректификации анилином. Полученные результаты сравниваются с разделением проведенным по методу тиллилед

Revista de Chimie, VII, (1956) nr. 11 (noemb.)

te la încercările de separare a componenților amestecului *n*-hexan, metilciclopentan, benzen, prin rectificare extractivă cu anilină și compararea acestor rezultate cu separarea calculată după metoda Gilliland.

Revista de Chimie, VII, (1956) nr. 11 (noemb.)

Auswirkungen der ionisierenden Strahlungen zu schützen.

Es werden die Bauten und Einrichtungen vorgeführt, womit die betreffenden Laboratorien ausgestattet werden, sowie auch die Inneneinrichtungen zwecks Verhütung von Ansteckungen.

Revista de Chimie, VII, (1956) nr. 11 (noemb.)

ионизирующих излучений на работников лабораторий.

Указываются помещения и оборудование, которым оснащаются соответствующие лаборатории, а также их внутреннее устройство во избежание заражений. Помимо этого подробно освещается вопрос защитных блиндажей.

Revista de Chimie, VII, (1956) nr. 11 (noemb.)

personalului de laborator. Se arată ce construcție și instalații se afectează laboratoarelor respective, precum și amenajările care se aduc în interior pentru evitarea contaminărilor.

Revista de Chimie, VII, (1956) nr. 11 (noemb.)

---

thode mit Metylol-Harnstoffharzen beschrieben, die zufriedenstellende Ergebnisse sowohl hinsichtlich der Widerstandsfähigkeit bei Lagerung, wie auch der niedrigen Feuchtigkeitsanziehung des Leders aufweist.

Revista de Chimie, VII, (1956) nr. 11 (noemb.)

Описывается метод дубления с метилол-мочевинными смолями, давший при испытаниях удовлетворительные результаты как соточки зрения сохранения прочности во время хранения, так и низкой степени гидрофильности кожи.

Revista de Chimie, VII, (1956) nr. 11 (noemb.)

a dat rezultate satisfăcătoare, atît din punct de vedere al rezistenței la depozitare, cît și al gradului scăzut de hidrofilie al pielii.

Revista de Chimie, VII, (1956) nr. 11 (noemb.)

Wechselvermögen der Ionen, wie das sowjetische Sulfocarbon erster Qualität.

Die Versuche wurden gleichzeitig mit Schwefelkohlenstoff vorgenommen; es wird daraus die Schlussfolgerung gezogen, dass der Sulfococs mit Erfolg zur Enthärtung von Wasser benützt werden kann.

Revista de Chimie, VII, (1956) nr. 11 (no b.)

иодналовыми свойствами и способностью обмена ионов, что и с овет ский сульфокатион I-го сорта.

Параллельно проводились опыты с сульфокарбоном. Авторы приходят к заключению, что сульфококс может заместить применяющиеся в настоше время химические препараты для сни-жения жесткости воды.

Revista de Chimie, VII, (1956) nr. 11 (noemb.(

de schimb de ioni ca și sulfocarbonul sovietic de calitatea I-a.

Încercările au fost făcute în paralel cu sulfocarbon; se trage concluzia că sulfococsul poate fi folosit cu succes ca dedurizant de ape.

Revista de Chimie, VII, (1956) nr. 11 (noemb.)

Photometers den Verlauf einer chemischen Reaktion zu untersuchen; es werden die im Rahmen der Untersuchungen erzielten Ergebnisse bekannt gegeben.

Revista de Chimie, VII, (1956) nr. 11 (noemb.)

виях электрона, при помощи фламенфотометра. Описываются результаты исследований, проведенных в данной области.

Revista de Chimie, VII, (1956) nr. 11 (noemb.)

energetice ale electronului cu ajutorul flamen-fotometrului, dînd rezultatele obținute în cadrul acestor cercetări.

Revista de Chimie, VII, (1956) nr. 11 (noemb.)

---

vor. Die Methode beruht auf Anwendung einer empirischen Formel für die Bestimmung der Konzentration von Kupferlösungen welche Zinklösungen angepasst wurde.

Revista de Chimie, VII, (1956) nr. 11 (noemb.)

Метод основан на применени эмпирической формулы, используемой для случая цвйнковых растворов.

Revista de Chimie, VII, (*R*956) nr. 11 noemb.)

Metoda se bazează pe aplicarea formulei empirice utilizată pentru determinarea concentrațiilor soluțiilor de cupru, adaptată pentru cazul soluțiilor de zinc.

Revista de Chimie, VII, (1956) nr. 11 (noemb.)

---

riums von den begleitenden, Elementen wird durch Niederschlag mit Oxalaten bei gegebenen pH vorgenommen. Für die Trennung des Thoriums vom Cerium wurde die Niederschlagsmethode des Thoriums als Thoriumiodat in starker Säurelösung benützt.

Revista de Chimie, VII, (1945) nr. 11 (noemb.)

Отделение церия и тория от остальных сопутствующих элементов производится их осаждением в виде оксалатов, при определенном pH. Для разделения тория от церия был применен способ осаждения тория в виде иодата тория в крепком кислом растворе.

Revista de Chimie, VII, (1956) nr. 11 (noemb.)

Separarea ceriului și toriului de celelalte elemente însoțitoare se face prin precipitarea lor cu oxalați, la anumit pH. Pentru separarea toriului de ceriu s-a utilizat metoda precipitării toriului ca iodat de toriu în soluție puternic acidă.

Revista de Chimie, VII, (1956) nr. 11 (noemb.)

REVISTA DE CHIMIE

ANUL VII N-rul 11 NOIEMBRIE 1956

Oficiul de Documentare Tehnică TULA-DOC

A 39-A ANIVERSARE A MARII REVOLUȚII SOCIALISTE DIN OCTOMBRIE

Pe întreg cuprinsul patriei noastre, poporul romîn sărbătorește cu nespusă bucurie, alături de întreaga omenire progresistă, cea de a 39-a aniversare a Marii Revoluții Socialiste din Octombrie. Acest epocal eveniment în viața omenirii constituie o expresie strălucită a rolului maselor muncitoare, care, organizate și conduse de gloriosul partid comunist, făurit de V. I. Lenin, au înfăptuit o cotitură radicală în istoria societății omenești. Pentru prima oară în lume fuseseră sfărîmate complet lanțurile exploatării și instaurată puterea celor ce muncesc; pentru prima oară, eroicul proletariat rus arată asupriților și exploataților din întreaga lume că posibilitatea eliberării lor se află în propriile lor mîini.

In fiecare an, cu prilejul fiecărei noi aniversări a Marii Revoluții Socialiste din Octombrie, asemeni unei tradiționale treceri în revistă, în fața oamenilor de pretutindeni se înfățișează cu mai multă putere strălucitele victorii ale oamenilor sovietici, ale societății sovietice, în opera de construire a socialismului. Ritmul impetuos de dezvoltare a economiei sovietice a întrecut cu mult pe cel al tuturor țărilor capitaliste. Nivelul industriei sovietice a crescut de peste trei ori în comparație cu anul 1940. In U.R.S.S., prima țară de pe glob în folosirea energiei atomice în scopuri pașnice se crează numeroase centrale atomo-electrice, de 100 000 kW.

Agricultura sovietică înfăptuiește cu succes mărețul plan de desțelenire a pămînturilor virgine. Kazahstanul a predat statului sovietic în această toamnă 1,34 miliarde puduri de cereale, ceea ce înseamnă mai multe grîne decît a predat R.S.S. Kazahă în ultimii 20 de ani luați la un loc. Acest exemplu înfățișează cu putere marea forță economică și industrială a țării socialismului. Succesele mărețe obținute de poporul sovietic în construcția economică se reflectă în creșterea necontenită a bunei stări a poporului. Intr-adevăr, grija pentru asigurarea unei vieți luminoase și fericite stă la baza politicei P.C.U.S. și a guvernului sovietic.

Aceste coordonate au fost scoase cu putere în evidență de către lucrările și dezbaterile Congresului al XX-lea P.C.U.S. Importanța Congresului al XX-lea în viața poporului și Statului sovietic precum și lichidarea urmărilor cultului personalității a prilejuit un nou și uriaș avînt creator al maselor largi ale poporului sovietic.

In aproape patru decenii, pe drumul deschis de Marele Octombrie, pășesc alături de poporul sovietic și alte popoare din Europa și Asia, care s-au rupt definitiv din lanțurile imperialismului. Puternica comunitate a statelor socialiste este o cucerire măreață a întregii mișcări mondiale de eliberare. Pe calea deschisă de Marea Revoluție Socialistă din Octombrie își făurește o viață nouă și poporul nostru. De aceea nu întîmplător, în luna ce precede măreața zi de 7 Noiembrie, se sărbătorește pe întreg cuprinsul Patriei noastre „Luna prieteniei romîno-sovietice". Această lună a prieteniei a devenit o tradiție scumpă poporului nostru, ea prilejuind o adîncire necontenită a legăturilor frățești, indestructibile cu poporul sovietic, de a cunoaște cît mai larg epocalele victorii ale U.R.S.S. în construcția comunismului, bogata sa experiență în toate domeniile, cultura sa înaintată.

Dezvoltînd colaborarea tehnico-științifică cu U.R.S.S. țara noastră capătă posibilitatea să pună în slujba construcției socialiste cele mai noi cuceriri ale științei și tehnicii moderne. De exemplu, cu ajutorul U.R.S.S. se construiește în țara noastră un reactor atomic care va intra curînd în funcțiune, un grup de laboratoare fierbinți, un accelerator de particule elementare și alte instalații necesare energiei atomice în scopuri pașnice.

Știința și tehnica sovietică este însușită pe zi ce trece de tot mai mulți tineri și aspiranți romîni. Numai în ultimii trei ani au absolvit studiile în învățămîntul superior din Uniunea Sovietică, peste 1 000 de studenți și au căpătat titlul de candidați în știință peste 200 de aspiranți.

Așa cum a devenit tradițional, în cadrul lunii prieteniei romîno-sovietice, se popularizează din plin tezaurul de neprețuit al experienței sovietice, în toate domeniile de activitate. In domeniul industriei chimice, specialiști și cadre de conducere au conferențiat cu acest prilej. In cadrul A.S.I.T.-ului, în colaborare cu A.R.L.U.S. s-au ținut conferințe despre rolul important al ajutorului tehnic sovietic în dezvoltarea industriei noastre chimice, (conf. I. Drimuș directorul direcției tehnice din M.I.Ch.), despre sprijinul tehnic primit de industria organică de bază și cea macromoleculară (ing. Raul Mihail), despre ajutorul primit de la Uniunea Sovietică în domeniul proiectelor și utilajelor în industria chimică (ing. S. Benari).

Această activitate a A.S.I.T.-ului este necesar să fie sprijinită și extinsă, nu numai cu prilejul unor evenimente importante, asemeni Lunii prieteniei romîno-sovietice. A.S.I.T-ul are și trebuie să aibă și în practica vieții noastre din industria chimică un rol de frunte în propagarea și generalizarea experienții tehnico-științifice a Uniunii Sovietice, în adaptarea acestei experiențe la condițiile concrete ale industriei noastre chimice.

Aceste probleme, ca și practica cercurilor și filialelor A.S.I.T. și a secției de specialitate chimie A.S.I.T. trebuie să fie dezbătute și analizate în cadrul celui de al 2-lea Congres A.S.I.T, cu atît mai mult cu cît industria chimică va constitui un pilon de bază al industriei noastre socialiste.

Marea sărbătoare a zilei de 7 Noembrie a fost întîmpinată în cadrul industriei noastre chimice și prin însemnate victorii în muncă, prin îndeplinirea și depășirea planurilor de muncă, a angajamentelor luate în întrecerea socialistă în cinstea acestei zile. Sînt demne de subliniat succesele colectivelor uzinelor care și-au îndeplinit planul pe anul 1956, cum sînt: F.A.S. Cîmpina, Abrazive-Colentina, Centrifuga, Anticorosiv, Progresul, Salinele Ocnele-Mari, Ocna Dej și Praid.

Cinstind și sărbătorind aniversarea primei revoluții proletare victorioase, întregul nostru popor își exprimă dragostea și recunoștința față de marele popor sovietic care l-a ajutat să se elibereze de sub jugul fascist, să transforme Romînia dintr-o țară semicolonială într-o republică liberă și independentă, o țară industrială agrară în plin avînt al construcției socialiste.

PROBLEMELE INDUSTRIEI CHIMICE ÎN CADRUL ACTIVITĂȚII A. S. I. T.

Inginerii și tehnicienii din întreaga țară se pregătesc în aceste zile să întîmpine un eveniment de o deosebită importanță în viața lor: Congresul A.S.I.T.

Ca la orice mare sărbătoare, A.S.I.T.-iștii fac bilanțul drumului parcurs între cele două congrese și trag concluziile necesare îmbunătățirii muncii lor viitoare.

Pentru inginerii și tehnicienii chimiști, bilanțul activității A.S.I.T. între cele două congrese coincide cu bilanțul general al dezvoltării necontenite a industriei chimice din țara noastră. Primul nostru cincinal 1951—1955, a marcat o creștere de peste 3 ori a industriei chimice, iar Directivele celui de al doilea Congres al Partidului Muncitoresc Romîn au trasat ca sarcină industriei chimice să crească de încă 2,5—3 ori. Congresul a acordat o înaltă prețuire muncii pline de abnegație și capacității tehnice a chimiștilor nostri. In numai cîțiva ani, activitatea de cercetare și proiectare din cadrul sectorului a cunoscut o simțitoare creștere cantitativă și calitativă. Actualmente sînt aproape gata planurile de perspectivă pentru dezvoltarea industriei chimice pe o perioadă de 15 ani.

Asociația Științifică a Inginerilor și Tehnicienilor prin Secția de Chimie a grupat în jurul său majoritatea inginerilor și tehnicienilor din sectorul chimic și ea s-a străduit a contribui la dezvoltarea industriei chimice, ajutînd ministerul de specialitate la promovarea tehnicii înaintate, la organizarea pe baze științifice a producției, la creșterea nivelului tehnic al cadrelor tehnico-inginerești.

Secția de Chimie A.S.I.T. a sprijinit în toate împrejurările rezolvarea diversității problemelor puse de ritmul de dezvoltare a industriei noastre chimice, s-a străduit să stabilească o legătură cît mai trainică între inginerii și tehnicienii institutelor de cercetare și proiectare și cei din producție, între uzine și institutele de învățămînt superior.

An de an, datorită axării planurilor de muncă ale Secției de Chimie și cercurilor A.S.I.T. pe problemele cele mai importante ale industriei noastre chimice, activitatea tehnico-științifică a A.S.I.T.-iștilor a căpătat un conținut tot mai bogat și un nivel superior. Diferitele soluții preconizate de consfătuirile A.S.I.T. legate de problemele industriei chimice se situează la nivelul tehnicii moderne.

Exemplele sînt numeroase și o cît de sumară relatare a lor o socotim folositoare pentru activitatea noastră de viitor.

Una din bazele de materii prime ale industriei noastre chimice anorganice o constituie rezervele de sare de ordinul zecilor de miliarde de tone. Problema sodei amoniacale, a clorului și a altor produse clorosodice a constituit una din preocupările de seamă ale Secției de Chimie A.S.I.T. O consfătuire A.S.I.T. a dezbătut și a dat o serie de soluții în problema valorificării leșiilor reziduale, pentru a se obține clorură de magneziu, care urmează a fi valorificată mai departe în oxid de magneziu, clor și acid clorhidric, precum și un procedeu de înlocuire a varului cu dolomită arsă, la distilare. Două consfătuiri A.S.I.T. și schimbul de experiență între specialiștii din industria clorosodică au stabilit o serie de soluții tehnice de valoare, cu privire la noile tipuri de celule și pile pentru ridicarea productivității electrolizelor și stabilirea tipurilor de celule cele mai economice pentru noile investiții.

Dezvoltarea luată în ultimii ani în țara noastră de industria metalurgică, industria petrolului, industria îngrășămintelor minerale și o altă serie de sectoare industriale, a pus de la sine problema dezvoltării corespunzătoare a industriei de acid sulfuric. Paralel cu intrarea în funcțiune a uzinei Petre Poni, a fabricii de acid sulfuric de la Combinatul I. V. Stalin, consfătuirile A.S.I.T. pe linie de acid sulfuric, au contribuit la îmbunătățirea indicilor tehnico-economici în instalațiile existente, la trecerea la sisteme intensive de producție și la realizarea de producții sporite fără noi investiții.

Pe linia descoperirii de noi rezerve de materii prime pentru industria de acid sulfuric, trebuie subliniat aportul adus de filiala A.S.I.T. Cluj, care și-a constituit un colectiv complex de geologi, mineralogi, chimiști și mineri. Acest colectiv a identificat un nou zăcămînt de gips în regiunea Cluj, zăcămînt care poate constitui baza de plecare a industriei de acid sulfuric bazată pe gips.

Tînăra noastră industrie de electrozi și abrazive, creație a regimului democrat popular a fost sprijinită de filiala A.S.I.T. din Cluj printr-un foarte bun studiu tehnic cu privire la îmbunătățirea indicilor de utilizare a cuptoarelor de grafitare și de filiala A.S.I.T. București, care prin consfătuirea organizată pentru producătorii și consumatorii de pietre de polizor a lămurit aspectele nejuste ale folosirii pietrelor de polizor și a reușit să armonizeze punctele de vedere divergente în această problemă.

Deși de scurtă vreme înglobată în sectorul industriei chimice, industria metalurgiei neferoase a fost ajutată cu o serie întreagă de indicații tehnice reeșite din consfătuirea de la Baia-Mare.

Tot pe linia ajutorării metalurgiei neferoase, trebuie menționate consfătuirile privind îmbunătățirea randamentului de extracție în metalurgia plumbului și zincului, îmbunătățirea indicilor

tehnico-economici în procesele tehnologice de prelucrare a concentratelor plumboase și cuproase, etc.

Merită a fi menționată aici ca un exemplu de antrenare a tehnicienilor noștri la problemele de bază ale industriei chimice, consfătuirea privitoare la fabricarea oxidului de magneziu. In această consfătuire s-au pus în discuție trei procedee de fabricație care porneau de la trei bazede materii prime diferite: dolomite, serpentine și apă de mare. Deși nu s-a ales încă unul din procedeele puse în discuție, consfătuirea prezintă o deosebită importanță prin ținuta sa științifică și prin discuțiile vii purtate. O altă consfătuire s-a ocupat exclusiv de valorificarea serpentinelor pe cale chimică cu producție de pământ decolorant, sulfat de magneziu și un concentrat cu nichel.

Față de rolul pe care trebuie să-l joace metalurgia neferoasă în industria noastră chimică, Secția de Chimie trebuie să treacă neapărat la o intensificare a activității sale pe această linie.

Una din problemele care a constituit o preocupare permanentă a Secției de Chimie A.S.I.T. a fost aceea a industriei noastre de îngrășăminte fosfatice și azotoase. Consfătuirile anuale organizate în acest domeniu au atras, an de an, un număr tot mai mare de ingineri și tehnicieni, iar foarte multe din soluțiile adoptate și-au găsit o aplicare practică în industrie. Problemele ca: fabricarea îngrășămintelor fosfatice fără utilizarea acidului sulfuric (termofosfați), a îngrășămintelor concentrate, a micro-îngrășămintelor, scăderii prețului de cost al îngrășămintelor azotoase etc, au preocupat permanent comisia de îngrășăminte, comisie care a avut cea mai rodnică activitate în cadrul Secției de Chimie.

Activitatea Secției de Chimie pe linia îngrășămintelor n-a putut fi însă suficient de rodnică, deoarece nu s-a putut stabili o colaborare mai strînsă cu Secția de Științe Agricole A.S.I.T.

Dezvoltarea impetuoasă a industriei chimice organice pe baza noilor materii prime ce le are la dispoziție din abundență în țara noastră, a făcut ca atenția secției de specialitate A.S.I.T. să se îndrepte în mare măsură și spre acest domeniu, care va cunoaște în anii ce urmează o dezvoltare din ce în ce mai mare.

Consfătuirea A.S.I.T.: „Materiile grase în R.P.R." a indicat linia pentru lărgirea bazei de materii primé pentru industria de detergenți sintetici și pentru alte scopuri industriale. Indicațiile consfătuirii au stat la baza construirii unei stații experimentale pentru oxidarea cu aer a parafinelor în vederea obținerii de acizi grași sintetici și alcooli grași sintetici și a unei instalații experimentale pentru fabricarea alchil-arilsulfonaților, prin clorurarea petrolului lampant și condensare cu benzen.

In domeniul maselor plastice și fibrelor sintetice A.S.I.T.-ul a început o activitate promițătoare prin consfătuirea „Bunuri de larg consum", activitate care nu a fost însă susținută în continuare. Trebuie menționat aici ca o serioasă lipsă, faptul, că specialiștii noștri în mase plastice nu au fost atrași în munca A.S.I.T., că o serie de probleme privind dezvoltarea industrei de mase plastice și fibre sintetice nu au intrat în preocuparea Secției de Chimie.

Industria de coloranți este și ea o creație a regimului nostru democrat popular. An de an, industria noastră de coloranți înregistrează însemnate creșteri cantitative și calitative .Se poate afirma că indicațiile consfătuirilor A.S.I.T.: „Bunuri de larg consum" și „Imbunătățirea calității bunurilor de larg consum" au adus contribuții importante la dezvoltarea acestei industrii.

Industria de medicamente înglobată în cadrul industriei chimice de numai doi ani a format pentru Secția de specialitate Chimie o preocupare importantă pentru a atrage inginerii și tehnicienii acestui tînăr sector industrial în jurul A.S.I.T.-ului.

Ședințele de referate organizate de cercurile A.S.I.T. de la Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutic, de la unele întreprinderi de medicamente, ca I.C.F.3-Cluj și I.C.F.9-București, sesiunile de comunicări organizate de filiala A.S.I.T. București și Institutele I.C.C.F. și I.C.A.B., cele două lucrări privind introducerea tehnicii noi în sectorul industriei de medicamente, reprezintă contribuția pe care A.S.I.T.-ul, prin secția sa de specialitate a dus-o la dezvoltarea acestui sector industrial.

Este cunoscut faptul că în anii primului cincinal cercetarea științifică departamentală și proiectarea, au luat o dezvoltare necunoscută încă. Sectorul industriei chimice numără astăzi 7 institute de cercetări departamentale, 2 laboratoare centrale, numeroase laboratoare de cercetări în uzine și 2 institute complexe de proiectări. Conștientă de importanța cercetării și a proiectării ca premergătoare a industrializării socialiste, Secția de Chimie A.S.I.T., împreună cu întreaga sa linie organizatorică — filiale și cercuri — a căutat să sprijine din toate puterile dezvoltarea acestor sectoare. In decursul anilor s-a stabilit o legătură trainică între secție și numeroși cercetători și proiectanți, foarte mulți din aceștia fiind antrenați în cadrul A.S.I.T.-ului la rezolvarea unor probleme de o deosebită importanță pentru industria noastră chimică.

Trebuie arătat aici că unul din obiectivele importante ale Secției de Chimie A.S.I.T. a fost acela de antrenare și stimulare a chimiștilor în munca de cercetare tehnico-științifică, în dezvoltarea simțului și a dragostei de cercetare, atît în laborator cît și în uzină.

Un alt domeniu unde în ultimii ani s-au făcut pași importanți este acela al documentării. Prin crearea Centrului de Documentare al Industriei Chimice și a unei biblioteci centrale înzestrată cu ultimele noutăți tehnice din lume, sectorul industriei chimice dispune la ora actuală de un

puternic organism care să ajute la introducerea tehnicii noi în producție. Trebuie remarcat faptul că în uzinele noastre se găsesc actualmente publicații de specialitate din toate țările și că acestea stau la dispoziția tehnicienilor și inginerilor, că s-a început o acțiune susținută de organizare a bibliotecilor tehnice în întregul sector.

A.S.I.T.-ul a sprijinit această acțiune a Ministerului Industriei Chimice organizînd în acest an două consfătuiri, una la București și alta la Cluj, cu tema: „Documentarea în industria chimică". Indicațiile acestor consfătuiri au constituit un îndreptar foarte folositor pentru activitatea de viitor a Centrului de Documentare al Industriei Chimice, cît și a filialelor și cercurilor A.S.I.T. în ceea ce privește atragerea tehnicienilor și inginerilor spre cartea tehnică, organizarea de cursuri de limbi străine etc.

Revista de Chimie, organ al Ministerului Industriei Chimice și A.S.I.T.-ului, a adus în această perioadă un însemnat aport în munca de sprijinire a dezvoltării industriei noastre chimice. Revista, prin articolele publicate, prin ținuta sa științifică și aspectul său grafic se impune zi de zi, atît în țară, cît și în străinătate.

Dezvoltarea industriei noastre chimice pune de pe acum problema examinării posibilității creării unor reviste de specialitate, iar pînă atunci sporirea numărului de pagini al Revistei de Chimie și legarea acesteia cît mai mult de practica de zi de zi a uzinelor noastre este necesară.

Ridicarea calificării cadrelor tehnice a constituit și constituie una din liniile principale a activității A.S.I.T.-ului. Pentru aceasta, în acești ani s-au organizat pentru cadrele tehnice din sectorul chimic numeroase conferințe de specialitate, cursuri cu metrologie, cursuri de polarografie, cursuri de calificare tehnică.

Un început promițător, care din păcate nu a fost continuat, a fost organizarea de schimburi de informații între cadrele din uzină și cele din învățămîntul superior. Pe viitor se impune cu deosebită tărie organizarea sistematică și cu o tematică precisă a unor asemenea schimburi de informații, organizarea unor cursuri postuniversitare în centre mai importante ale industriei chimice, cursuri unde să se împărtășească ultimile rezultate ale tehnicii noi pe plan mondial.

Dacă activitatea Secției de Chimie A.S.I.T. a avut în acești ani o serie de lipsuri, acestea se datoresc în bună măsură faptului că secția centrală a avut cu secțiile de specialitate din filiale și cu cercurile de chimie A.S.I.T. o legătură sporadică, neorganizată. Aceasta a avut drept consecință că o serie întreagă de inițiative foarte bune, plecate de sus de la centru, să nu poată fi aplicate la uzine, acolo unde trebuiau să dea roadele dorite.

In activitatea organizatorică de viitor, Secția de Chimie trebuie să treacă neapărat la stabilirea unor legături permanente și trainice cu secțiile de specialitate din filiale și cu cercurile, legătură care trebuie să aibă la bază un plan de activitate de perspectivă axat pe planul de perspectivă al industriei noastre chimice.

In acest sens, în cadrul Secției de Chimie vor trebui să funcționeze următoarele colective de specialitate: anorganică de bază, îngrășăminte, organică de bază, macromolecule, fibre sintetice, chimie analitică, coloranți, metalurgia neferoasă, celuloză și hîrtie, insecto-fungicide, medicamente, istoria chimiei.

Aceste colective vor trebui, prin activitatea lor să sprijine dezvoltarea industriei chimice în viitor. Problemele multiple ale chimizării gazului metan, problemele petrochimiei, cele ale maselor plastice și fibrelor sintetice, cele ale uzinelor în curs de construcție vor trebui dezbătute organizat, chimiștii așteptînd de la A.S.I.T. o serie de indicații valoroase pentru activitatea lor tehnică viitoare.

Un rol deosebit îi revine în viitor colectivului de celuloză și hîrtie. Este știut faptul că această industrie este de puțină vreme încadrată în sectorul industriei chimice, iar sarcinile ei în cel de al doilea cincinal sînt foarte mari. Atît în ce privește cantitatea, cît și în ce privește calitatea celulozei și hîrtiei fabricate, mai avem serioase lipsuri. Noile baze de materii prime ce au început a fi valorificate și în special stuful, pun nenumărate probleme tehnice.

Activitatea A.S.I.T. în domeniul hîrtiei și celulozei ca și în domeniul valorificării stufului a fost foarte slabă în anii trecuți și ea trebuie să facă o cotitură radicală în viitor.

S-a făcut un prim început cu editarea Revistei Hîrtie și Celuloză și el trebuie continuat cu sprijinirea acestui sector prin toate formele și metodele muncii A.S.I.T.

Secția de Chimie A.S.I.T. va trebuie să găsească metodele și formele organizatorice cele mai adecvate pentru atragerea în munca A.S.I.T. a tuturor inginerilor și tehnicienilor din industria chimică.

Trebuie studiată stabilirea de legături cu organizațiile similare din străinătate și în special cu cele din țările lagărului socialist, organizarea de schimburi de experiență pe plan internațional de vizite reciproce, conferințe, comunicări științifice etc. In acest sens, un prim început trebuie să-l constituie organizarea în cursul anului viitor, în colaborare cu Ministerul Industriei Chimice, a unei conferințe internaționale de petrochimie, ce trebuie să fie urmată în anii viitori de o conferință internațională pentru chimizarea gazului metan și de alte manifestări de acest gen.

Problemele multiple ale dezvoltării industriei noastre chimice și ale muncii A.S.I.T. în acest domeniu vor da naștere la Congres, fără îndoială, la nenumărate discuții creatoare. Din aceste discuții, din rezoluțiile Congresului, vom trage liniile directoare ale activității noastre în viitor, activitate care trebuie să concure la crearea unei puternice industrii chimice în țara noastră, a unor cadre de ingineri și tehnicieni chimiști de înaltă calificare.

INSECTICIDE ORGANO-FOSFORICE

Stadiul actual al cunoașterii acțiunii lor fiziologice

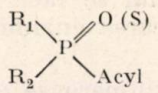
Chim. ELENA POPESCU

Nu sînt prea îndepărtate timpurile, cînd compușii organo-fosforici formau un capitol destul de redus al chimiei, la limita dintre chimia organică și anorganică.

Deși încă din 1925 apare un prim brevet prin care se arată că tricresilfosfatul are acțiune insecticidă [1], iar în 1929 diferiți esteri fosforici sînt eficace în contra moliilor [2], se poate spune că G. Schrader a pus bazele studiului compușilor organo-fosforici ca insecticide.

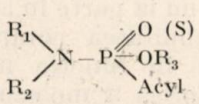
În 1934, în Germania se punea problema obținerii unor substanțe sintetice, din materii prime indigene, care să poată înlocui nicotina și alte insecticide de origine vegetală care se importau. După o serie de cerce ări în domeniul compușilor organici ai fluorului, Schrader își îndreaptă atenția către esterii fosforici și tiofosforici, domeniu care avea să se arate atît de fecund.

Doi ani mai tîrziu, în 1936, după ce se sintetizează o serie de compuși : esteri ai acidului fosforic și tiofosforic, esteri amide ai acidului fosforic și tiofosforic, Schrader stabilește formula generală pentru compușii cu acțiune insecticidă :



și afirmă : „se obțin esteri organo-fosforici cu acțiune insecticidă cînd la atomul central de fosfor, pe lîngă un atom de oxigen sau sulf, se găsesc legați doi radicali identici sau diferiți și afară de aceștia se mai găsește legată de atomul central de fosfor o grupare acidă organică sau anorganică".

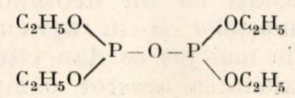
Această formulă a fost punctul de plecare pentru cercetările ulterioare ale cercetătorului, iar în 1937 brevetul [3] arată că : insecticidele conținînd compuși fosforici au următoarea formulă generală :



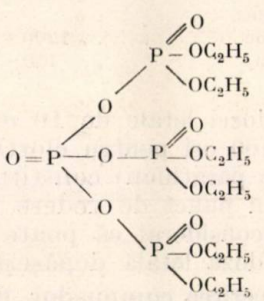
în care : R_1, R_2, R_3 sînt radicali alchilici și radicalul Acyl o grupare acidă organică sau anorganică.

Dintre compușii sintetizați, numeroși au fost acei care au prezentat o acțiune insecticidă satisfăcătoare, uneori chiar excepțională, dar cum această acțiune se găsea asociată cu o toxicitate destul de mare pentru animalele cu sînge cald, ei nu au putut fi introduși în practică. Problema care se punea acum, era găsirea unor substanțe cu eficacitate insecticidă cît mai mare, avînd o acțiune toxică pe cît mai redusă posibil pentru mamifere.

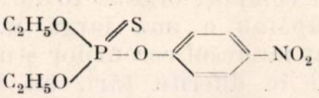
De la tetraetilpirofosfat (TEPP) :



și hexaetil tetrafosfat (HETP)

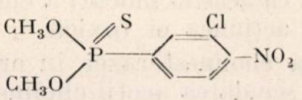


progresele realizate au fost uimitoare : Parathion-ul (*o,o*-dietil-*o* (p. nitrofenil) tiofosfatul :



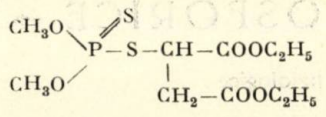
a fost produsul care timp de cîțiva ani a atras atenția, prin eficacitatea sa foarte mare și prin acțiunea toxică mai slabă decît cei care l-au precedat, pentru ca astăzi, alte insecticide organofosforice clorthionul, malathionul și diazinonul să ocupe locul de frunte.

Clorthionul dimetil-(3-clor-4-nitro-fenil) tiofosfat :



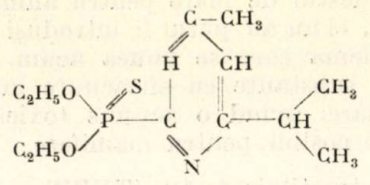
a fost sintetizat de G. Schrader și este folosit pentru protejarea culturilor de bumbac și în combaterea muștelor rezistente la D.D.T.

Malathionul dimetil (1,-2-dicarbetoxietil) ditiofosfat :



poate înlocui parathionul avînd acțiune insecticidă analoagă și toxicitate mai slabă.

Diazinonul | dietil (2-isopropil-4-metil-pirimidil-6) tiofosfat :



este folosit astăzi cu un deosebit succes în combaterea muștelor și în agricultură.

În tabela de mai jos se dau cîteva date cu privire la toxicitatea acestor compuși :

	DL 50 pentru șobolani
Parathion	10 15 mg/kg
Clorthion	1500 mg/kg
Malathion	1200—1500 mg/kg
Diazinon	150—200 mg/kg

Creșterea dozei letale de 10 ori pentru diazinon și de 100 ori pentru clorthion și malathion (față de parathion) constituie un progres însemnat. Din punct de vedere practic un insecticid este considerat că poate fi folosit fără riscuri dacă doza letală depășește 100 mg/kg.

Prin descoperirea compușilor de mai sus s-a desmințit părerea că marea toxicitate este inerentă în întregul grup de compuși organo-fosforici.

Numeroși compuși organo-fosforici, care din zi în zi căpătau o mai largă întrebuințare, au deșteptat interesul cercurilor științifice, care concomitent în diferite țări, au întreprins o serie întreagă de lucrări pentru elucidarea problemelor atît de complexe cu privire la acțiunea lor fiziologică.

Mecanismul de acțiune al acestor compuși în sistemele biologice este mult mai bine cunoscut decît al altor substanțe chimice folosite ca insecticide.

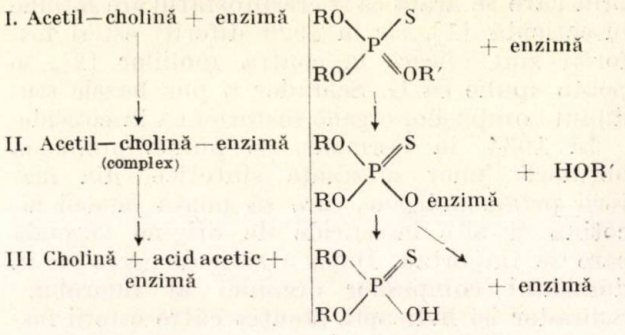
Încă din 1940 se știe că produșii organo-fosforici inhibă enzimele din grupul cholinesterazei și că acestei blocări a cholinesterazei se datorește acțiunea ei toxică.

Funcțiunea cholinesterazei în organism este socotită a fi scindarea acetil-cholinei în cholină și acid acetic, iar absența sau blocarea cholinesterazei duce la acumularea acetil-cholinei. Această acumulare împiedică transmiterea impulsurilor nervoase.

În cazul intoxicațiilor acute, moartea animalului se produce prin asfixie, deoarece prin paralizia mușchilor bronchiali, organismul este lipsit de oxigenul necesar oxidării sîngelui. Ca tratament în asemenea cazuri se recomandă respirația artificială, [11].

Astăzi este admis că fosfații organici reacționează cu cholinesteraza în același fel ca acetil-cholina, formînd un complex enzimă-fosfat, împiedicînd astfel enzima să-și îndeplinească funcțiunea ei normală.

Pentru un compus organo-fosforic de tipul parathion fenomenele acestea se pot reprezenta schematic astfel :



Combinarea acetil-cholinei cu enzima ca și disociarea complexului în acid acetic, cholină și enzimă activă se produce repede, și cantități relativ mari de acetil-cholină pot fi hidrolizate într-un timp relativ scurt.

Complexul fosfat-enzimă, spre deosebire de complexul acetil-cholină enzimă, este mult mai stabil, disocierea lui se face foarte încet, atît de încet încît blocarea enzimei este practic ireversibilă.

Experimentări numeroase au dovedit că nu orice ester dialchil se poate combina cu enzima, deci să fie un inhibitor. Pentru ca un compus organo-fosforic să fie în stare să inhibe enzime, trebuie să posede două proprietăți care par incompatibile la prima vedere : să fie destul de stabil pentru a trece prin organism de la locul de administrare pînă la locul de acțiune, și să fie în același timp suficient de nestabil pentru a fi capabil să fie hidrolizat și astfel să se poată combina cu enzima, [8].

Se consideră că după ce fosforilarea a avut loc, stabilitatea complexului enzimă-fosfat este independentă de natura grupării *R'*, deoarece această grupare nu ia parte în actualul complex. Ca urmare, stabilitatea complexului enzimă-fosfat trebuie să fie funcție numai de porțiunea dialchil-fosforică a moleculei și trebuie să fie identică pentru inhibitori avînd aceleași grupări dialchil, indiferent dacă *R'* este un radical aromatic sau alifatic.

Această teorie a fosforilării este sprijinită de experimentări, care au fost executate cu chymotripsină, o altă esterază carboxilică. Aceeași

demonstrare analitică nu a putut fi făcută cu cholinesterază, deoarece pînă azi ea nu a putut fi obținută în stare cristalizată [8].

Este interesantă constatarea făcută de *W. N. Aldrige* [10] că aceeași reacție dintre esterul fosforic și enzimă poate produce otrăvirea organismului, în cazul cînd acestea se combină ireversibil, sau organismul este liberat de otravă, în cazul cînd complexul format se descompune repede. Iuțeala de descompunere a complexului enzimă-fosfat descrește cu cît greutatea moleculară a radicalului *R* este mai mare.

Compușii organo-fosforici sînt capabili de a acționa și asupra altor esteraze ce se găsesc în sistemele biologice; se cunoaște destul de puțin în această direcție, deoarece însăși funcțiunile fiziologice ale unora din aceste enzime sînt foarte puțin cunoscute.

De altfel s-a constatat că față de unii compuși oragno-fosforici, șobolanii masculi sînt mai puțin rezistenți decît femelele, și că prin administrarea de oestrogeni și testosteron diferențele de sex în ceea ce privește susceptibilitatea sînt micșorate [4].

Sulfatul de atropină și alți compuși cu acțiune fiziologică similară sînt cunoscuți ca antidoturi împotriva intoxicațiilor cu fosfați organici, la mamifere. Acești compuși nu acționează față de compușii organo-fosforici, nici nu distrug acetil-cholina sau inhibă formarea ei, dar ei blochează efectele acetil-cholinei. În cazurile de otrăvire la oameni, doze mari și repetate de atropină s-au dovedit a fi eficace. Tratamentul cu atropină trebuie urmat pînă ce acetil-cholina acumulată a fost distrusă prin hidroliză normală, sau pînă ce enzima a fost reactivată.

S-a presupus de către unii autori că compușii organo-fosforici trebuie să aibe un al doilea mecanism de acțiune, deosebit de acela ca inhibitor al cholinesterazei, deoarece unii fosfați au proprietăți ovicide, și ouăle de insecte ar fi lipsite de cholinesterază. S-a dovedit însă că aceste enzime se găsesc și în ouă [8].

Mecanismul de acțiune al compușilor organo-fosforici asupra insectelor în diferitele etape ale dezvoltării lor urmează aceeași cale ca și la mamifere, adică inhibiția cholinesterazei este fenomenul de bază.

Dintre insecticidele organo-fosforice de contact *o, o,* — dietil — *o.* (*p.* nitro-fenil) tiofosfatul cunoscut sub numele de Parathion, E—605, și Tiofos au făcut obiectul multor studii în ceea ce privește acțiunea toxică.

Determinări ale puterii de inhibiție a cholinesterazei „in vitro" cu parathion purificat au arătat că acesta are o acțiune foarte slabă, pe cînd „in vivo" același produs arată o toxicitate foarte accentuată. De aici rezultă că nu există un raport direct între acțiunea de inhibare a cholinesterazei și eficacitatea ca insecticid. Pe de altă parte parathionul brut este un puternic inhibitor „in vitro". S-a demonstrat [7] că acțiunea toxică a produsului brut se datorește impurităților pe care le conține, și anume izomerului S — etilic, *o* — s — dietil *o* (*p.* nitro — fenil) fosfat, sau produsului de oxidare *o,o*—dietil-*o* (p. nitrofenil) fosfat numit paraoxon.

Izomerul *S* — etilic ia naștere prin încălzirea parathionului în tub închis la 150°C sau prin expunere la radiații ultraviolete. Determinări ale acțiunii anticholinesterazice „in vitro" cu isomer *S* — etilic astfel preparat, au demonstrat o creștere foarte mare a acesteia, pe cînd „in vivo" toxicitatea este mult redusă.

Cea mai logică explicație a acestui fenomen pare să fie că izomerul S — etilic este așa de nestabil încît este în mare parte distrus înainte de a ajunge la locul unde acționează.

Această ipoteză pare verosimilă, cu atît mai mult cu cît administrat prin injecții intravenoase toxicitatea este mult mai mare.

Altă posibilitate de a explica toxicitatea mare a produselor care „in vitro" arată o slabă inhibare a cholinesterazei este oxidarea în corpul animal a parathionului în paraoxon *o,o* — dietil -*o* (p. nitro-fenil) fosfat.

S-a demonstrat că parathionul poate fi activat prin țesuturi animale (ficat) și că produsul activ rezultat are un spectru de absorbție în ultraviolet și o valoare R_F în analiza cromatografică similară cu aceea a paraoxonului.

Ketelaar și colaboratorii [4] au demonstrat ipoteza activării oxidative a parathionului. Ei au injectat parathion, paraoxon și izomer S — etilic și au măsurat inhibiția produsului „in vitro" asupra cholinesterazei. Rezultatele au arătat că inhibiția produsă de parathion este mai asemănătoare cu aceea produsă de paraoxon.

Insecticide sistemice

Compușii organo-fosforici care au interesat în mod deosebit pe biologi chiar de la început, sînt așa numitele insecticide sistemice, care reprezintă un domeniu cu totul nou pentru combaterea insectelor în agricultură.

Cunoașterea exactă a elementelor fundamentale ca și a celor variabile în combaterea sistematică a insectelor a interesat nu numai din punct de vedere științific, dar este indispensabilă pentru folosirea rațională a insecticidelor din această clasă.

Denumirea de insecticid sistemic a fost introdusă în 1946 [5] de Martin și Shaw care au folosit-o pentru a desemna substanțe care au acțiune chemoterapeutică în interiorul plantei. Mai tîrziu Bennett a completat definiția, subliniind că insecticidele sistemice sînt acele substanțe care sînt absorbite de plante și transportate în toate țesuturile ei, din care cauză planta devine pentru un timp oarecare otrăvitoare față de insecte.

Uterstenhöfer completează definiția dată de Bennett precizînd că pentru a asigura eficacitatea unui insecticid sistemic este nevoie ca planta să poată înmagazina pentru un timp mai mult sau mai puțin îndelungat substanța activă. Această înmagazinare care depinde de mai mulți factori, decide asupra duratei de acțiune a insecticidului. În felul acesta, planta ia parte activă la protecția ei și nu este un simplu suport.

După Unterstenhöfer, procesul sistemic decurge în 4 etape : [9].

1. *Tratarea plantei.* Aceasta se poate efectua prin impregnarea solului cu soluția insecticidă, sau prin tratarea părților aeriene : trunchiul, ramuri sau frunze. Prin tratarea seminței, se poate iarăși obține protejarea tinerii plante.

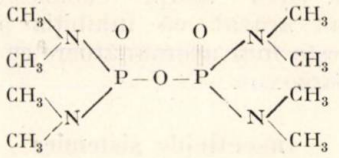
2. *Translocarea* care cuprinde transportul substanței în întreg organismul vegetal și transformarea ei în metaboliți activi.

3. *Intoxicarea insectei* care prin intermediul plantei vine în contact cu substanța toxică.

4. *Eliminarea* substanței toxice din plantă.

Înțelegerea deplină a fenomenelor care au loc în decursul celor 4 etape nu este posibilă fără cunoașterea profundă a interacțiunii celor 4 factori interesați în acest proces : mediul înconjurător, substanța toxică, plantă, insectă. În cazul insectelor purtătoare de viruși, problema se complică prin apariția unei a cincea componente : virusul.

Dintre insecticidele sistemice, octametilpirofosforamida :



sintetizată de G. Schrader și cunoscută sub denumirile de OMPA și Schradan, a făcut obiectul a numeroase cercetări. Pentru urmărirea mai precisă a produșilor de transformare, atît înplante cît și în corpul animal — insecte sau mamifere — a fost sintetizat Schradan radioactiv cu atomul de fosfor marcat P^{32}.

S-au putut astfel obține o serie întreagă de constatări care fac posibilă o utilizare rațională a insecticidelor sistemice cu structură chimică asemănătoare.

Absorbția în interiorul plantei se face neegal în diferite țesuturi, avînd loc o acumulare masivă în țesuturi tinere.

Ripper [6] făcînd o separare a schradanului netransformat — solubil în cloroform — de produsele de transformare inactive — solubile în alcalii — a putut demonstra că acestea apar în plante de abia după 8 zile de la tratare.

Toate problemele referitoare la metabolismul insecticidelor sistemice au o mare importanță practică deoarece sînt în legătură cu durata de acțiune a acestora și cu existența reziduurilor toxice.

Există o relație strînsă între stabilitatea insecticidului și starea fiziologică a plantei. În timpul verii, cînd planta se găsește în plină dezvoltare, acțiunea insecticidă scade mult mai repede decît toamna cînd zilele sînt mai scurte și transportul substanțelor asimilate se face mai încet. Pentru a obține o protejare a plantei în timpul iernii, este necesar ca tratarea să se facă toamna, cînd planta este încă în activitate. Pentru că descompunerea totală a schradanului în plantă se face în timp de 3—4 săptămîni, trebuie ca ultima tratare să fie făcută cu cel puțin 6 săptămîni înainte de recoltare, pentru ca să existe siguranța că eliminarea substanței toxice este completă.

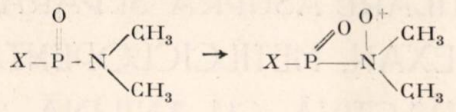
Descompunerea schradanului în interiorul plantei nu este o hidroliză obișnuită, deoarece aceasta se petrece „in vivo" mult mai repede decît „in vitro". Se presupune [6] că acolo au loc procese enzimatice.

Casida a demonstrat identitatea dintre produsul de oxidare enzimatică a schradanului în plante și în organisme animale, precum și a celui obținut prin oxidare chimică. Același autor [6] a stabilit că există un raport direct între conținutul în schradan al plantei, inhibiția fosfatazei vegetale și fitotoxicitatea insecticidului.

În ceea ce privește mecanismul de acțiune al schradanului la insecte există mai multe teorii. După unii autori [6] schradanul nu are acțiune toxică la insecte prin aplicare directă, și această acțiune toxică nu poate fi obținută decît prin intermediul plantei. Duspiva demonstrează că anumite insecte pot fi influențate chiar prin tratare directă. Aceste divergențe au fost totuși explicate : insectele, potrivit sistemelor enzimatice specifice, nu sînt capabile să transforme insecticidul în aceeași măsură în metaboliți activi, care se formează totuși, în cantități mici, chiar și în organismul insectelor rezistente. Este probabil că sensibilitatea diferită se datorește deosebirii dintre cholinesteraza existentă în diferite specii. Dovada acestei presupuneri a fost făcută prin experimentarea „in vitro" cu cholinesteraze extrase din specii de insecte sensibile și rezistente. În al doilea caz erau necesare cantități mult mai mari de substanță pentru obținerea efectelor analoage.

Casida și colaboratorii [6] au emis următoarea teorie asupra mecanismului de acțiune al schradanului : plantele, mamiferele și insectele îl transformă într-un produs intermediar, care are acțiune toxică foarte mult mărită. Un rezultat analog se obține prin oxidare chimică. Prin oxidare chimică sau enzimatică se formează o nouă grupare funcțională care a fost

numită fosforamidoxid, iar enzima care îl produce fosforamidoxidaza.

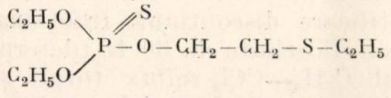


Prin formarea fosforamidoxidului rezultă la o grupare amino un atom de azot cvaternar o sarcină pozitivă care îl face să fie atras de sarcina negativă a enzimei. Deoarece cholinesteraza ia parte activă la hidroliza acetilcholinei, care la rîndul ei este responsabilă de funcțiunea celulelor nervoase, inhibarea ei ar duce la insecte și mamifere fenomene de intoxicare, care se manifestă prin paralizie.

După Casida, acțiunea insecticidă este datorită fosfor-amidoxidului format în corpul insectei și nu celui absorbit de plantă, deoarece acesta din urmă se găsește în cantitate foarte mică.

Acțiunea insecticidă a compușilor cu constituție chimică analoagă și acțiunea sistemică poate fi explicată în același fel. Există însă insecticide sistemice cu structură chimică diferită.

Systoxul *o-o*-dietil-*o* (etil-mercapto-etil)-tiofosfatul



este un insecticid sistemic specific pentru păduchii de frunze.

Asupa mecanismului de acțiune al acestui compus există două păreri: după Unterstenhöfer acțiunea toxică a systoxului este de asfixie.

După ce substanța a fost transportată prin sevă în frunzele plantei, se transformă în vapori, iar insectele care se găsesc în atmosferă toxică mor asfixiate [5].

Alți autori contestă teoria de mai sus și atribuie systoxului acțiune de inhibitor al cholinesterazei.

Numeroase lucrări care s-au făcut cu scopul elucidării problemelor atît de complexe cu privire la acțiunea fiziologică a inseticidelor organofosforice, nu au reușit totuși să stabilească o relație între structura chimică și eficacitatea ca insecticid.

Aceasta nu va întîrzia desigur, datorită colaborării strînse între cercetătorii din diferitele ramuri ale științei: botaniști, entomologi, chimiști, fizicieni, toxicologi.

Bibliografie

[1] *Muller* P. și *Spindler* M.: D R P 462.688. și D R P 480.180. „Die Chemie der Insektizide, ihre Entwicklung und ihr heutiger Stand", Experientia — Basel, 1954, 15, III, 91.

[2] *Schrader G.*: G 135/39 Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphor Verbindungen" Verlag Chemie G.M.B, 11, 1952.

[3] *Kilby B.A.*: Biochemistry of Schradan, Chemistry and Industry, 1953, august, 856.

[4] *Spindler M.*: „Innertherapeutische Insektizide, Eine Uebersicht. Zeitschrift für Pflanzenschutz und Pflanzenkrankheiten, 1955, martie.

[5] *Duspiva D.*: „Zum Wirkungsmechanismus moderner synthetischer Insektizide". Angewandte Chemie, 1954, 17—18, 541.

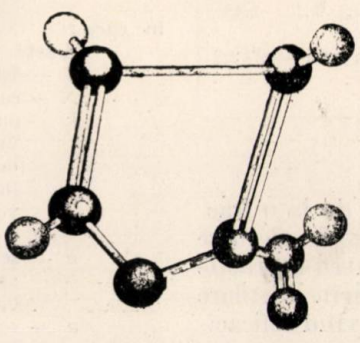
[6] *Metcalf R.* și *March R.*: „The isomerisation of organic thiophosphate insecticides" Journal of Economic Entomology, 1953, aprilie, 288.

[7] *Von Rümker Rosemarie*: „Phosphate insecticide research" Agricultural Chemicals, 1955, martie, 41.

[8] *Unterstenhöfer*: „Ueber die Grundelemente der Inneren Therapie der Pflanzen" Anzeiger für Schädlingskunde. 1954, 9, 134

[9] *Aldrige W. N.*: „Anticholinesterases" Chemistry and Industry, 1954, aprilie, 24, 473.

[10] *Barnes J. M.*: „Organo-phosphorus insecticides the toxic action of organo-phosphorus insecticides on mammals" Chemistry and Industry, 1954, aprilie, 24, 478.



INFLUENȚA RANDAMENTULUI DE DISTILARE ASUPRA SEPARĂRII COMPONENȚILOR AMESTECULUI *N*-HEXAN, METILCICLOPENTAN BENZEN, PRIN RECTIFICARE EXTRACTIVĂ CU ANILINĂ

Ing. F. GOTTHARD și *ing. MARTHA GOTTHARD*

În nota de față sînt redate rezultatele experimentale parțiale, obținute la încercările de separare a componenților amestecului *n*-hexan, metilciclopentan, benzen, prin rectificare extractivă cu anilină și compararea acestor rezultate cu separarea calculată după metoda Gilliland [1]. Scopul acestei comparații este interpretarea rezultatelor experimentale pe baza fenomenelor de care ține seamă metoda de calcul Gilliland și în condițiile ipotezelor simplificatorii admise la aplicarea ei.

Separarea metilciclopentanului din benzină are aceeași importanță tehnică ca separarea ciclohexanului — materie primă pentru fabricarea rășinilor sintetice prin ciclohexanonoximă — caprolactam — deoarece metilciclopentanul poate fi transformat în ciclohexan prin izomerizare cu clorura de aluminiu [2] și participă în fracțiunea de benzină cu limită de fierbere 65 ... 82°C în aproximativ aceeași proporție ca ciclohexanul. Această separare nu este posibilă prin distilare simplă, din cauza formării azeotropului cu benzenul (tabela 1). În literatură este expus un procedeu de separare a metilciclopentanului și altor hidrocarburi dintr-o fracțiune îngustă de benzină cu compoziția redată în tabela 2, coloana *a* [3], folosind o schemă tehnologică formată din rectificări continue simple și rectificări extractive cu anilină. Această metodă se bazează pe modificarea volatilității relative a parafinelor, cicloparafinelor și benzenului și prezența anilinei conform datelor din tabela 1.

Tabela 1

Datele fizice importante ale amestecului de separat

Hidrocarbura	p. f. °C	Azeotropul cu %	p.f. °C	Volatil. rel. a hidrocarb. față de Am. bin. + 80% anil.
n-hexan	68,9			Metilcp. 1,1 1,45
metilciclopentan	71,8	benzen	71,4	Benzen 1,85 – 0,97 2,3
benzen	80,2	5		

Materia primă

În încercările noastre am pornit de la o fracțiune îngustă de benzină cu punct de fierbere final 72°C separată din benzina pentru extracție de la Rafinăria nr. 2 Ploiești prin distilare continuă simplă cu o coloană avînd eficacitate de 33 tt. (determinată cu amestecul C_6H_6 — CCl_4 la reflux total) și raport de reflux 2,5/1. Compoziția acestui amestec este redată în tabela 2, coloana *b*.

Tabela 2

Compoziția amestecurilor inițiale folosite

Hidrocarbura	Procente în greutate (*a*) în lucrarea cit. [3]		(*b*) În încercările ns	
ciclopentan	0,1		1,5	
n-pentan	1,2			
2,3 trimetilbutan	2,4			
2-metilpentan	16	78,5	33,3	66,5
3-metilpentan	0,1			
n-hexan	58,8		33,2	
metilciclopentan	16,6		19	
benzen	1,6		13	
ciclohexan	3,2		—	
	100		100	

Metodele analitice

Compoziția amestecului inițial a fost stabilită prin rectificare discontinuă fracționată pe o coloană cu eficacitate de 30 tt (determinată cu amestecul C_6H_6—CCl_4 reflux total) și analiza fracțiunilor separate. Metodele analitice folosite pentru determinarea compoziței fracțiunilor la această rectificare cît și în cazul fracțiunilor separate prin rectificare extractivă cu anilina (tabela 3) au fost :

— Determinarea absorbției aromaticelor în acid sulfuric.

— Determinarea punctului de anilină în amestecul dezaromatizat *).

*) Concentrația aromaticelor și naftenelor în procente de greutate s-au calculat din :

$$A = \frac{0{,}879 \cdot a}{d} \qquad N = \frac{k - p.a.}{n} \cdot \frac{100 - A}{100}$$

în care :

A este concentrația aromaticelor în % greutate
d — densitatea fracțiunii de hidrocarbură
N — concentrația naftenelor în % greutate
k — punctul de anilină a hidrocarburii parafinice însoțitoare °C = 69,1°C. În fracțiunile ușoare de la rectificarea extractivă s-a adăugat înainte de determinarea punctului de anilină un volum egal de *n*-heptan și s-a considerat k = 69,3°C.
n — scăderea punctului de anilină în amestecul dezaromatizat la 1 % g metilciclopentan = 0,36°C/% naftenă
a — concentrația aromaticelor în % volum.

Eroarea determinărilor este de $+2$ $\pm 0{,}5\%$ în cazul aromaticelor și $\pm 0{,}8\%$ în cazul naftenelor asupra compoziției calculate raportată la 100% probă.

Aparatura de electrificare

Instalația de rectificare extractică folosită la încercările de separare este formată din două

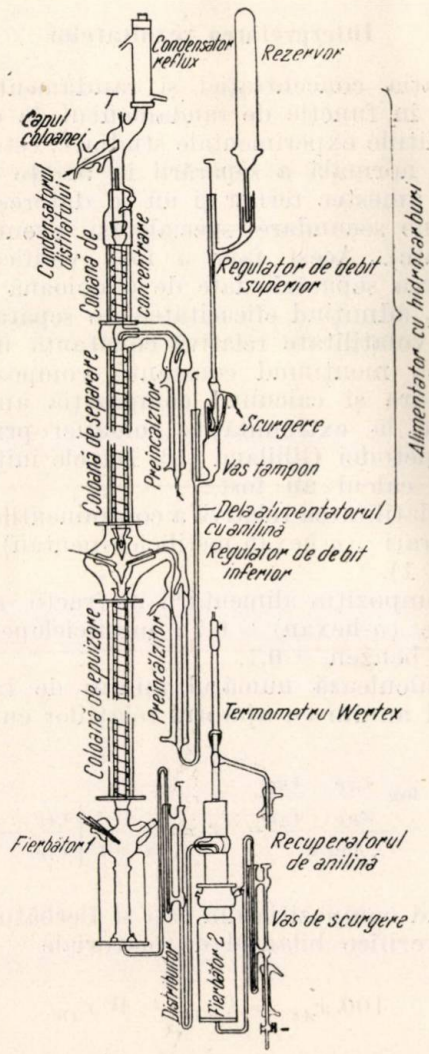


Fig. 1 Instalația de rectificare extractivă

coloane de distilare continuă (fig. 1), având următoarele caracteristici constructive :

	Coloana de distilare extractivă	recup. anilină
1. Diametrul coloanei mm	25	25
2. Inălțimea umpluturii mm	2200	320
3. Umplutura spire izolate cu diametrul mm	3	3
Diametrul sîrmii mm	0,26	0,26
4. Volumul util al fierbătorului cm^3	250	250
5. Eficacitatea coloanei —	33	4

Pierderile de căldură ale coloanelor sînt compensate prin încălziri electrice. Temperaturile sînt măsurate în mantalele coloanelor cap, fierbător și puncte de alimentare termoelectric cu o precizie de 0,2°C. Coloana de distilare extractivă este prevăzută cu două dispozitive de alimentare care permit reglarea debitelor, menținerea lor constantă în limita de $\pm 2\%$ din valoarea debitului și măsurarea lor. Alimentările cu hidrocarbură și anilină sînt preîncălzite înainte de introducerea în coloană, în schimbătoarele de căldură tubulare, cu ajutorul apei recirculate prin ultratermostat. Fracțiunile grele se îndepărtează din fierbătoare prin dispozitive care permit menținerea constantă a nivelelor lichidelor. Capul coloanei de recti ficare extractivă permite măsurarea debitului de reflux și separă distilatul de reflux în fază de vapori prin condensarea unei părți din vaporizare într-un condensator în mantaua căruia circulă apa unui ultratermostat. Debitul de distilat este astfel determinat de diferența dintre temperatura vaporilor din capul coloanei și temperatura apei din mantaua condensatorului. Capul coloanei de recuperare a anilinei reglează automat încălzirea fierbătorului corespunzător printr-un termometru Wertex și un releu care întrerupe o parte a încălzirii fierbătorului dacă temperatura din capul coloanei întrece o valoare determinată.

Locul de alimentare cu anilină este la 200 mm sub nivelul superior al umpluturii, deci aproximativ în dreptul talerului 30. Locul de alimentare cu amestecul de hidrocarbură este la 140 mm deasupra nivelului inferior al umpluturii în coloana de rectificare extractivă, deci aproximativ în dreptul talerului 20.

Determinările experimentale

Variabilele care determină separarea componenților amestecului de parafine, naftene și aromatice în operația de rectificare extractivă cu anilina sînt :

1. Compoziția alimentării
2. Locul de alimentare
3. Eficacitatea coloanei
4. Raportul de reflux (r)
5. Raportul de dizolvant (debit de anilină/reflux) (a)
6. Randamentul de distilare = procentul de fracțiune volatilă raportat la alimentare (P).

În datele experimentale redate în tabela 3, am menținut constante compoziția alimentării și datele constructive ale instalației. Neglijînd variația eficacității cu regimul de lucru al coloanei admitem că și eficacitatea coloanei se păstrează neschimbată. Menținem, de asemenea, constant raportul de reflux și raportul de dizolvant (deci volatilitatea relativă a amestecurilor de hidrocarburi supuse separării).

Alimentînd coloana de distilare extractivă în dreptul talerului 20 cu amestecul caracterizat în tabela 2, coloana *b*,[1] la un raport de anilină 3 moli/moli și raport de reflux aproximativ 5, am obținut separările din tabela 3. Variația concentrațiilor cu randamentul de distilare este redată în diagrama din fig. 3.

Randamentul în naftene din fierbător scade brusc peste $P = 65$. La $P = 73$, concentrația

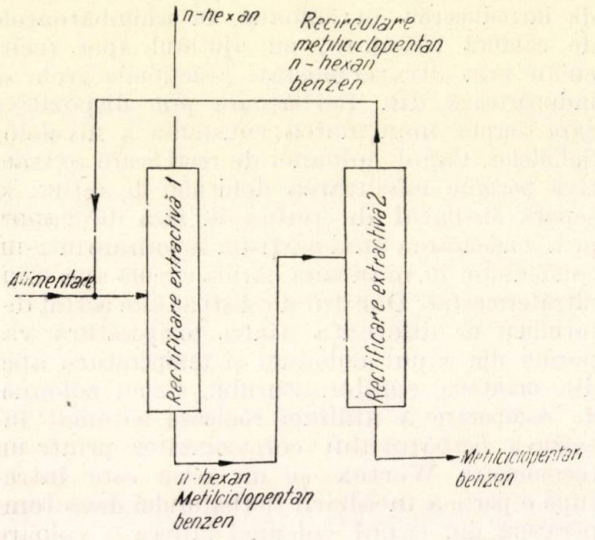


Fig. 2 Schema separării *n*-hexanului din amestecul cu benzen și metilciclopentan

naftenelor din fierbător prezintă un maxim, după care scade brusc. Pînă la $P = 80$ amestecul din fierbător conține cantități importante de parafină.

Variația concentrației și randamentul naftenelor în fracțiunea grea cu randamentul de distilare, determină schema tehnologică de separare a metilciclopentanului din amestecul cu benzenul și parafinele însoțitoare prin distilare extractivă cu anilină. Astfel, lucrînd într-o primă fază de deparafinare la un randament

Tabela 3

Rezultatele experimentale obținute la separările prin rectificare a amestecului caracterizat în tabela 2.

Nr. sep.	Raport de anilină kg. an/kg reflux	Raport de reflux	Randament de distilare P, %	Compoziția fr. volat % greutate			Compoziția fr. grele % greutate		
				arom.	raf.	paraf.	arom.	naft.	paraf.
1	3,2	3,9	73	3,3	7,5	89,2	38	53	9
2	3,3	3,9	76	3,3	7,5	89,2	50,5	45,1	4,4
3	3,3	3,9	78	3,3	8,0	88,7	57	39,3	3,7
4	3,2	4,1	75	3	10	87	39	55	6
5	3,2	3,9	75	3	10	87	43	54	3
6	2,6	4	58	2,7	3,8	93,5	25	45,4	29,6
7	3,3	3,9	81	3,3	13	83,7	57	40,5	2,5
8	2,8	4,1	63	2,7	2,7	94,6	35	43	22
9	2,6	4,6	66	4	3,1	92	32	51	17
10	2,7	4,1	61	4,7	3,2	92,1	29	44	27
11	2,8	4,1	68	4,7	3,7	91,6	32	51	17

de distilare inferior celui care corespunde maximului concentrației naftenelor din fierbător, se poate asigura un randament mare de naftene în fracțiunea grea a primei rectificări. Aceasta din urmă se supune unei noi rectificări extractive cu anilină separînd o fracțiune grea, liberă de parafine și o fracțiune ușoară ce conține pe lîngă parafine, naftene și benzen ce se vor recircula la alimentarea primei rectificări extractive (fig. 2).

Interpretarea rezultatelor

Variația concentrației și randamentul naftenelor în funcție de randamentul de distilare în condițiile experimentale studiate, este o consecință normală a separării în aceste condiții a unui amestec ternar și nu se datorește unor fenomene secundare speciale (și eventual neobservate). Acest fapt a fost verificat prin calcularea separării date de o coloană de rectificare, admițînd eficacitatea de separare constantă, volatilitate relativă constantă în lungul coloanei, menținînd constantă compoziția de alimentare și calculînd compoziția amestecurilor de la extremitățile coloanei prin aplicarea metodei Gilliland [1]. Datele inițiale ale acestui calcul au fost :

1. Volatilitatea relativă a componenților cheie considerați (*n*-hexan/metiliciclopentan) = 1,45 (tabela 1).

2. Compoziția alimentării în fracții molare : parafine (*n*-hexan) = 0,7 ; metilciclopentan = = 0,2 ; benzen = 0,1.

Se calculează numărul minim de talere și refluxul minim cu ajutorul relațiilor cunoscute

$$N_m = \frac{\log \frac{x_{AP}}{x_{BP}} \cdot \frac{x_{BW}}{x_{AW}}}{\log \alpha} \qquad r_m = \frac{1}{\alpha - 1}\left[\frac{x_{AP}}{x_{AF}} - \alpha \frac{x_{BP}}{x_{BF}}\right]$$

admițînd compoziția din cap și fierbător astfel ca să verifice bilanțul de materiale

$$100\, x_{AF} = P x_{AP} + W x_{AW}$$

$$100\, x_{BF} = P x_{BP} + W x_{BW}$$

$$100\, x_{CF} = P x_{CP} + W x_{CW}$$

$$\text{Randament în naftene} = \frac{W . x_{BW}}{x_{BF}}$$

în care :

x_{AF}, x_{BF}, x_{CF} fracțiile molare ale componenților în alimentare

x_{AP}, x_{BP} x_{CP} fracțiile molare ale componenților în distilat

x_{AW}, x_{BW}, x_{CW} fracțiile molare ale componenților în fracțiunea grea a distilării considerate libere de anilină.

Indicii A, B, C se referă respectiv la componentul cheie ușor, greu și aromatice.

100, P, W — moli alimentare distilat și fracțiune grea

N_m, r_m, — număr minim de talere și reflux minim

Valorile găsite pentru N_m și r_m se introduc în coordonatele curbei Gilliland.

$$\frac{r - r_m}{r + 1} \text{ și } \frac{N - N_m}{N + 1}$$

Concentrațiile de la extremitățile coloanei se modifică apoi prin aproximații succesive pînă cînd se obține același număr de talere pentru toate valorile date randamentului de distilare P.

Admițînd $N = 30$ obținem din acest calcul datele de separare trecute în tabela 4 și reprezentate în fig. 3.

Tabela 4

Datele de separare calculate prin metoda Gilliland, admițînd

$a = 3$ $r = 5$ $N = 30$

P =	60	69	72	74	76	78
N_m	9,5	11,6	13,5	14,5	16,	17,4
r_m	2,4	2,22	2,13	1,89	1,57	1,44
N	28,3	28,3	30,4	28,2	28,6	28,3
x_{AP}	0,96	0,95	0,946	0,933	0,916	0,897
x_{BP}	0,04	0,05	0,054	0,066	0,083	0,087
x_{CP}	0,00	0,00	0,00	0,001	0,001	0,0157
x_{AW}	0,31	0,142	0,068	0,038	0,013	0,009
x_{BW}	0,44	0,535	0,575	0,58	0,57	0,56
x_{CW}	0,25	0,323	0,357	0,382	0,418	0,431
Rand. în naftene	88	83	80,4	75,4	68,4	61,6

Ultimul rînd al tabelei conține randamentul în naftene în fracțiunea grea a rectificării $= \dfrac{W\,x_{BW}}{x_{BF}}$

Cu toate ipotezele simplificatoare admise în calcul, alura curbelor, valoarea maximului curbei x_{BW}, abscisa corespunzătoare maximului, poziția curbei randamentului față de curba x_{BW} și celelalte curbe, sînt în concordanță satisfăcătoare cu datele experimentale.

Diferențele dintre calcul și datele experimentale pot fi reduse la următoarele cauze:

1. Diferența dintre compoziția alimentării (tab. 2) duce la valori calculate pentru x_{BW} mai mici decît cele determinate experimental.

2. Eroarea experimentală la determinarea aromaticelor în distilat duce la valori mai mari pentru x_{CP} decît rezultă din calcul.

3. În cazul determinărilor experimentale, amestecul inițial conține pe lîngă n-hexan i-hexani și o cantitate mică de n-pentan iar ca naftene, pe lîngă metilciclopentan conține și ciclopentan. Atît i-hexanii cît și n-pentanul și ciclopentanul

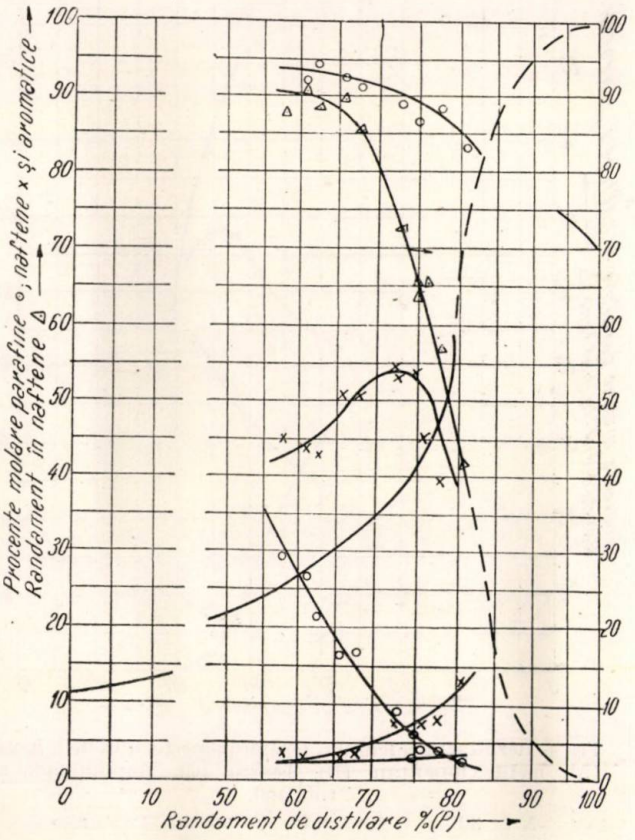


Fig. 3. Datele experimentale obținute la încercările de separare ale amestecului de n-hexan, metilciclopentan, benzen pentru rectificarea extractivă cu anilină. (reprezentarea datelor din tabela 3).

sînt componenți mai volatili decît componenții cheie considerați în calcul, au deci efecte de sens contrar asupra separării, efecte care se compensează în mare parte sau nu pot fi identificate suficient în determinările făcute.

4. Variația raportului de anilină și a raportului de reflux din datele experimentale și neverificarea exactă a bilanțului de materiale la datele experimentale duce la dispersia punctelor reprezentate în diagrama din fig. 3.

5. Concentrația parafinelor în cazul determinărilor experimentale rezultă prin diferență. Deviațiile dintre curbele experimentale și calculate pentru concentrația naftenelor și benzenului duc deci la deviații corespunzătoare în cazul parafinelor.

Prin aplicarea calculului separării după metoda Gilliland se poate reproduce satisfăcător

variaţia experimentală a concentraţiei metilciclopentanului în fracţiunea grea a rectificării

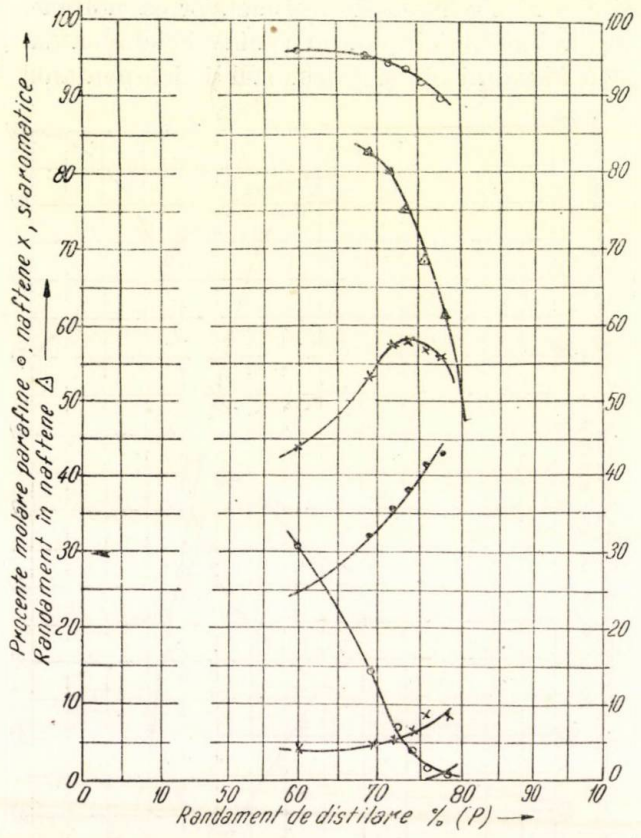


Fig. 4. Rezultatul calculului separării amestecului de *n*-hexan (Δ), metilciclopentan (B), benzen (C), după metoda lui Gilliland.

$N = 30$ $\alpha = 1{,}45$ $a = 3$ $r = 5$

descrise, poziţia curbei de randament metilciclopentan spaţiul de curbă a concentraţiei metilciclopentanului în fierbător reprezentate în funcţie de randamentul de distilare. Deoarece nu s-au introdus caracteristici speciale ale amestecului studiat în calculul separării, fenomenul observat — variaţia concentraţiei componentului mediu în fracţiunea grea trecînd printr-un maxim în funcţie de randamentul de distilare — poate fi generalizat pentru amestecurile ternare oarecare.

Notaţii

r = raport de reflux de hidrocarbură în capul coloanei

a = raport de anilină kg anilină/kg reflux

P = randament de distilare, moli hidrocarbură separată ca distilat faţă de 100 moli alimentare

N_m = număr minim de talere la reflux total

r_m = reflux minim

x_{AF}, x_{BF}, x_{CF} = fracţii molare ale componenţilor *A*-parafine, *B*-naftene, *C*-aromatice, în alimentare

x_{AP}, x_{BP}, x_{CP}, = idem în distilat

x_{AW}, x_{BW}, x_{CW}, = idem în reziduu

W = moli hidrocarbură separată ca fracţiune grea din 100 moli alimentare.

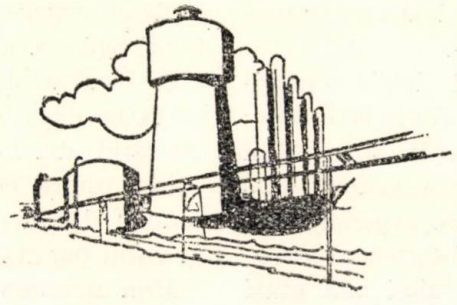
Bibliografie

[1] * * * : Perrys Chemical Engineer's Handbook, Mc Graw-Hill B. C. 1950.

[2] *Nenițescu C.D., Cantuniari C.* : „Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen" Ber. Dtsch. Chem. Ges. 66. 1097, 1933.

[3] *Griswold J, van Berg L* : „Pure Hydrocarbons from Petroleum" Ind. Eng. Chem. 38,1.65, 1946.

Prezenta lucrare face parte dintr-o serie de cercetări care au ca scop asigurarea materiei prime — ciclohexanul — pentru o ramură a industriei de mase plastice şi care a fost iniţiată de acad. prof. C. D. Neniţescu.



MĂSURI GENERALE DE PROTECȚIE LA LUCRUL CU SUBSTANȚE RADIOACTIVE

Conf. I. DRIMUȘ și *ing. J. CAMIL*

Personalul laboratoarelor unde se manipulează substanțe radioactive, trebuie protejat în contra radiațiilor. Iradierea poate fi *exterioară*, provenind de la surse radioactive (bucăți de metal radioactiv, recipiente cu substanțe radioactive, utilaj contaminat) și se datorește în primul rînd radiației γ, ori poate fi *interioară*, emisă de substanțele care au pătruns în mod accidental în organism și s-au fixat în diferite țesuturi. În acest din urmă caz, cea mai periculoasă este radiația α.

În ambele cazuri măsurile luate trebuie să asigure protecția organismului împotriva unor doze de radiații care depășesc limitele maxime admise. Aceste limite sînt 0,05 roentgen/zi pentru radiațiile X și γ de 0,05 rep/zi*) pentru radiațiile β și de 0,005 rep/zi pentru radiațiile α. Laboratoatele trebuie astfel construite și munca astfel organizată, încît aceste doze maxime să nu poată fi atinse decît în cazuri excepționale, lucrul normal decurgînd la doze mai mici.

Împotriva iradierii exterioare, se caută reducerea la minimum necesar a cantității de substanță radioactivă cu care se lucrează, precum și limitarea duratei de expunere numai la timpul strict necesar lucrării. Totodată ecranarea între sursa de iradiere și lucrător, precum și mărirea pe cît posibil a distanței dintre aceștia (prin dispozitive de observare și manevră de la distanță) contribuie în mod hotărîtor la protejarea lucrătorului.

Pătrunderea accidentală a substanțelor radioactive în organism, deși mai greu de înlăturat— deoarece dozele de toleranță ale izotopilor radioactivi și concentrațiile admisibile în aer și apă sînt foarte reduse — se poate împiedica prin amenajarea corespunzătoare a laboratoarelor (prevăzute în special cu o ventilație cît mai perfectă), prin protejarea tuturor căilor de pătrundere în organism (nas, gură, pori, etc), printr-o strictă respectare a regulilor de manipulare a izotopilor etc.

La cele de mai sus se adaugă măsurile pentru împiedicarea răspîndirii substanțelor radioactive, pentru evacuarea resturilor de preparate radioactive, pentru controlul permanent al intensității radiației la locurile de muncă, de asemenea, purtarea unui echipament de protecție corespunzător.

În fine, măsurile igienico-sanitare (igiena corporală, curățenia aparatelor și încăperilor, interzicerea mîncării, băuturii sau a fumatului în locurile expuse, permanența supraveghere medicală, etc) și de ordin organizatoric și legislativ (durata zilei de lucru, durata concediilor de odihnă, instrucțiuni speciale de lucru pentru fiecare categorie de lucrări cu izotopi radioactivi, controlul aplicării măsurilor preventive, etc) contribuie în mare măsură la asigurarea unor condițiuni nepericuloase de lucru.

În cele ce urmează se descriu principalele măsuri generale de protecție, urmînd ca într-un articol viitor să se examineze mai îndeaproape cîteva aspecte speciale.

Laboratoarele

Măsurile care se iau împotriva iradierii depind în primul rînd de intensitatea radiațiilor din laboratorul respectiv.

După activitatea care există în laboratoare, acestea se pot clasifica în patru categorii și anume :

1. Laboratoare „fierbinți" cu o activitate mai mare de 1 *Cu* (intervalul „multicurie");
2. Laboratoare „calde", cu o activitate cuprinsă între 1,0 *mCu* și 1,0 *Cu* (intervalul „milicurie");
3. Laboratoare „călduțe", cu o activitate sub 1 *mCu* (intervalul „microcurie").
4. Laboratoare „reci", fără radiații.

Laboratoarele „fierbinți" se află deobicei pe lîngă reactorii nucleari; aci se prelucrează și se studiază substanțe cu activitate mare, obținute prin iradiere într-o pilă nucleară.

De asemenea, există laboratoare fierbinți pe lîngă uzinele care prelucrează epuizatul din pilele nucleare.

În laboratoarele „calde" se lucrează cu izotopi radioactivi de o activitate mai redusă, însă care necesită măsuri eficace de protecție.

Laboratoare „calde" sînt considerate și acelea în care se lucrează cu :

— izotopi radioactivi emițători β, manipulați în cantități de peste 0,1 *mCu*, care se absorb într-un anumit țesut al organismului și au o perioadă de înjumătățire mai mare decît o zi. În special sînt periculoși din acest punct de vedere : ^{14}C, ^{45}Ca, ^{55}Fe, ^{59}Fe, ^{60}Co, ^{89}Sr, ^{90}Sr +

*) Echivalentul fizic al roentgenului (rep) este cantitatea de radiație ionizantă (alta decît razele X sau γ) care corespunde unei absorbții de energie de circa 93 erg pentru fiecare gram de țesut ; această doză radiologică corespunde absorbției de energie în țesut a unui roentgen de raze X sau γ.

^{90}Y, ^{91}Y, ^{95}Nb, $^{106}Ru + ^{106}Rh$, ^{125}Sb, ^{131}J, $^{137}Cs + ^{137}Ba$, $^{140}Ba + ^{140}La$, $^{144}Ce + ^{144}Pr$, ^{143}Pr, ^{147}Pm, ^{154}Eu, ^{170}Tm, ^{192}Ir;

— orice substanță care emite raze β în cantități de peste 1 *mCu*, oricare ar fi perioada de înjumătățire;

— orice substanță emițătoare de raze γ în cantități superioare echivalentului a 0,1 mg radiu;

— orice izotop radioactiv emițător de raze α.

În laboratoarele „călduțe" se folosesc atomi marcați; măsurile de precauție care se iau aci sînt asemănătoare întrucîtva măsurilor de protecție dintr-un laborator bacteriologic. În special nu este admis ca preparatele radioactive sau obiectele supuse impurificării să fie atinse cu mîinile goale, ci numai cu mănuși și clești speciali.

Se vor examina mai jos măsurile generale de protecție pentru laboratoarele „fierbinți" și „calde".

Planul laboratoarelor

Așezarea încăperilor de laborator este determinată de mai mulți factori, printre care se enumără: caracterul cercetărilor efectuate, spațiul existent, etc.

De aceea și planul laboratoarelor diferă de la caz la caz. Ca o regulă generală, încăperile pentru lucrul cu izotopi de activitate diferită sînt separate. De asemenea, măsurătorile necesare cercetărilor nu se fac niciodată în încăperile unde se execută operațiile radiochimice. De obicei, fiecare laborator are o încăpere alăturată (un vestibul) care servește ca un spațiu „tampon" între coridorul pentru circulație și laboratorul propriu-zis. În vestibul se află aparate de măsurare a radiației mîinilor, încălțămintei și îmbrăcămintei, spălătoare pentru decontaminare, precum și dulapuri separate pentru hainele de stradă și separate pentru echipamentul de protecție. Din vestibul se poate trece fie în laborator, fie într-un birou alăturat. Un astfel de aranjament este indicat în fig. 1.

În fig. 2, în care este redat planul unui laborator de cercetări biologice, unde se lucrează cu izotopi radioactivi, dispoziția încăperilor diferă. Pe partea dreaptă a coridorului de circulație se află un laborator pentru operații cu preparate de activitate mică (1) (în care se execută lucrările pregătitoare și auxiliare) și laboratorul pentru operațiile cu izotopii radioactivi (2) unde are loc sinteza și analiza compușilor marcați; tot aci se păstrează preparatele radioactive în cantități reduse.

Pentru păstrarea cantităților apreciabile de preparate radioactive (de ordinul 1 Cu) se prevede de obicei o încăpere separată, bine protejată, cu pereți groși din beton și cu ușă masivă din metal, în care nu se lucrează.

Pe partea stîngă a coridorului se află:

— camera de măsurare (3), care trebuie menținută foarte curat pentru a micșora fondul de impurificare radioactivă și este izolată cît mai

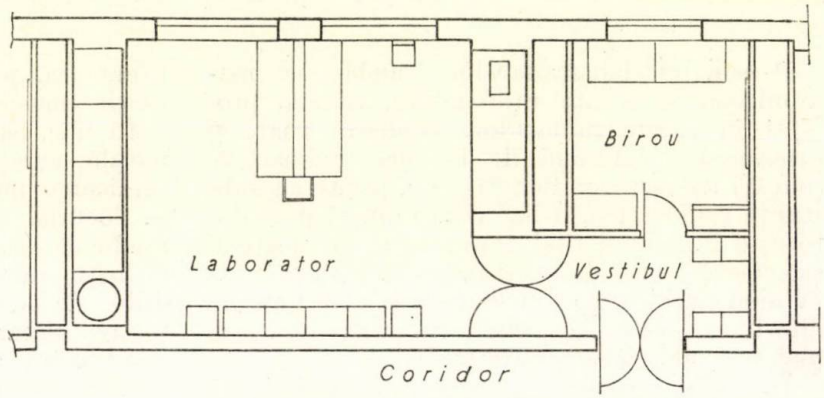


Fig. 1. Planul unui laborator pentru cercetări radioactive.

perfect de celelalte încăperi; vestiarul (4) și camera de decontaminare (5); biroul (6), magazia (7); vivariul (8) în care se găsesc ani-

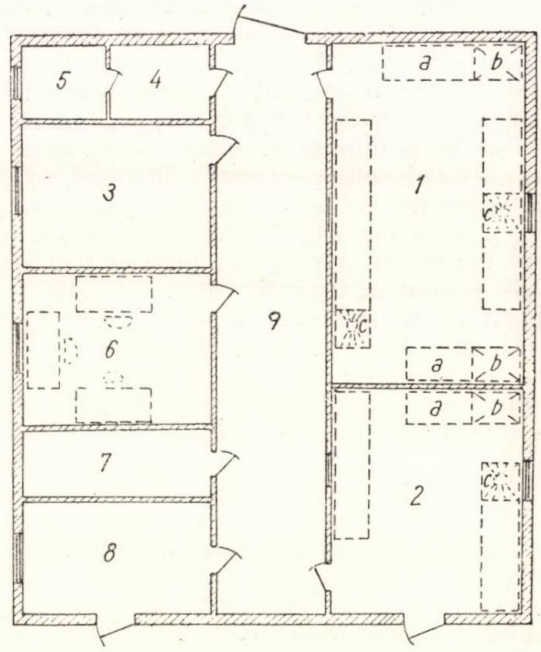


Fig. 2. Planul unui laborator de cercetări biologice cu izotopi radioactivi

1 — laborator „călduț"; 2 — laborator „cald"; 3 — cameră de măsurare; 4 — vestiar; 5 — cameră de decontaminare; 6 — birou; 7 — magazie; 8 — vivariu; 9 — coridor; *a* — mese de lucru; *b* — nișe de ventilație *c* — canalizație.

malele pentru experimentare în cuști din oțel inoxidabil, special amenajate.

Construcția și instalația laboratoarelor

Laboratoarele în care se lucrează cu radiații ionizante trebuie bine izolate de celelalte încăperi.

Pentru unele lucrări cu preparate radioactive este uneori suficient să se lucreze în camere izolate, reducînd astfel numărul de lucrători care pot fi expuși radiațiilor. Pentru instalațiile de radiografie și gamagrafie însă, se preferă localuri speciale.

Amplasarea laboratoarelor la subsol nu este prea recomandabilă; ea se poate face numai în cazul în care există instalații de condiționare a aerului. Este recomandabilă însă amplasarea la subsol a depozitelor de preparate radioactive. Suprafața încăperilor trebuie calculată astfel încît să poată asigura o protecție și prin distanță *); totodată, o suprafață mare a încăperii permite și protejarea personalului în cazul spargerii unor recipienți ce conțin substanțe radioactive. Se indică cca. 18 m^2 suprafață utilă pentru fiecare persoană.

Construcțiile din cărămidă sau beton sînt cele mai indicate pentru astfel de scopuri; ele sînt preferabile construcțiilor din materiale ușoare atît pentru rezistența la foc, cît mai ales pentru faptul că pereții groși absorb puternic radiațiile.

Pereții, planșeele, tavanul și celelalte elemente constructive aparente trebuie bine finisate, astfel încît să prezinte o suprafață cît mai puțin poroasă care poate fi ușor curățată și decontaminată, uneori chiar înlocuită.

Tavanul și pereții nu trebuie să aibă colțuri, întrucît acestea împiedică spălarea suprafețelor interioare de impuritățile radioactive. Deaceea unghiurile dintre tavan și pereți se rotunjesc prin tencuire.

Tot din același motiv conductele de apă, gaz, etc. se instalează sub planșeu.

Pereții și tavanul se vopsesc cu ulei de in fiert și apoi se acoperă cu un strat bine netezit, lucios, de vopsea albă. Pereții se pot acoperi și cu vopsele speciale (vinilice, celulozice, lacuri pe bază de siliconi) sau cu plăci de faianță foarte bine cimentate.

Podelele trebuie să fie netede, complet lipsite de porozități, rezistente din punct de vedere mecanic; orice crăpătură în podea reprezintă o posibilitate în plus de contaminare prin depunerea prafului sau prin pătrunderea soluțiilor radioactive care s-ar vărsa accidental. Pentru a ușura curățenia, suprafața podelelor este mai ridicată în lungul pereților și lîngă mesele de lucru.

De obicei dușumelele se acoperă cu linoleum, întrucît materialul are o porozitate mică, mai ales dacă se acoperă cu mai multe straturi de ceară sau de vopsea pe bază de ulei. Se mai recomandă și utilizarea covoarelor de cauciuc, care pot fi ușor înlocuite în caz de infestare.

Ușile și ferestrele trebuie să fie perfect netede și să se închidă bine.

Pentru ventilarea încăperilor se utilizează sistemul combinat (cu insuflare și aspirație); curenții de aer trebuie îndreptați de la locurile cu activitate mai scăzută, spre locurile cu activitate mai ridicată și să nu depășească viteza de 1 m/s. De asemenea, trebuie asigurată o încălzire a aerului insuflat (în special iarna). Aerul introdus este purificat înainte de a fi insuflat la locurile de muncă. Aerul aspirat trece prin filtre uscate și umede unde este bine purificat și apoi este trimis în atmosferă printr-un coș înalt.

Mult mai indicată este însă aplicarea unui sistem de condiționare a aerului. În acest fel se îndepărtează posibilitatea pătrunderii aerului dintr-un laborator în altul, se micșorează gradul de impurificare a aerului cu praf radioactiv și cu substanțe volatile. De asemenea, se poate menține o temperatură și umiditate constantă a aerului, corespunzătoare „zonei de confort". Menținerea temperaturii și umidității constante contribuie în mare măsură și la exactitatea măsurătorilor radioactive.

Trebuie să se asigure un iluminat natural cît mai bun, iar iluminatul artificial să fie suficient de puternic și constant. Instalația electrică de lumină și forță se montează în tuburi blindate, îngropate sub tencuială, spre a evita cîmpuri electrice suplimentare care ar influența funcționarea aparatelor de măsură și pentru a nu oferi prafului posibilitatea de acumulare pe conductori.

Instalația de apă este prevăzută cu robinete acționate prin pedale. Chiuvetele din faianță sau fontă emailată au ventilul sifoanelor de o construcție specială, spre a putea fi înlocuit în caz de infestare radioactivă. Tuburile de canalizare sînt construite din oțel inoxidabil. Dimensiunile lor trebuie să asigure spălarea suprafețelor interne; se evită pe cît posibil îmbinările prin sudură.

Măsurile de protecție împotriva incendiului sînt asemănătoare celor care se iau pentru laboratoarele obișnuite; în anumite cazuri, se utilizează instalații de inundare a încăperilor cu gaze inerte (CO_2, N_2, Ar), pentru stingerea unui eventual incendiu.

Utilajul laboratoarelor

Pentru a elimina pe cît posibil locurile de acumulare a pulberilor și a ușura curățirea, mobilierul laboratoarelor de radiochimie trebuie redus la minimum necesar; este preferabil ca forma mobilierului să fie cît mai simplă, fără colțuri proeminente și interstiții.

*) Se știe că, în general, intensitatea radiațiilor scade cu pătratul distanței. Astfel, dacă la distanța d_1 de o sursă radioactivă intensitatea radiației este I_1, la distanța d_2 ntensitatea I_2 poate fi obținută din relația:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{d_2^2}{d_1^2}$$

Deci, mărind distanța de sursa radioactivă, intensitatea radiației scade foarte mult.

Mesele de lucru și scaunele, ca și nișele de ventilație se confecționează din materiale lipsite de pori, care se pot curăța ușor. Suprafața lor trebuie să fie netedă spre a evita strîngerea prafului; materialul mesei de lucru trebuie să reziste la acțiunea corozivă a acizilor, bazelor, solvenților organici și nu trebuie să se deformeze prin încălzire. Deobicei mesele se acoperă cu

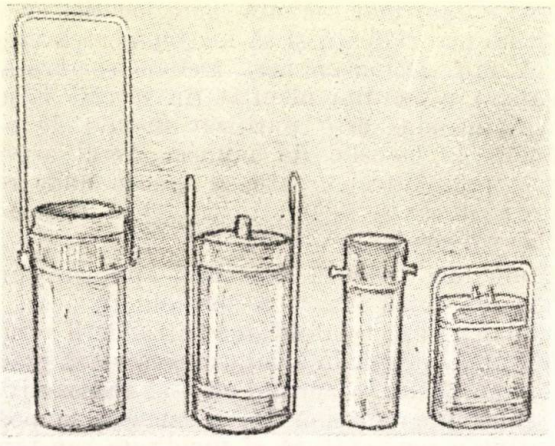


Fig. 3. Cofrete metalice pentru păstrarea și transportul pe distanțe mici a preparatelor radioactive.

plăci de oțel inoxidabil; se pot utiliza și plăci de mase plastice sau linoleum acoperit cu ulei de in fiert.

Oțelul inoxidabil este desigur însă materialul cel mai folosit pentru confecționarea tăvilor colectoare și a jghiaburilor deversoare. Pentru tăvile colectoare ce se pun deasupra meselor se pot folosi și plăci de polietilenă, sudate la cald, care apoi se aruncă.

În orice caz suprafața mesei se acoperă cu hîrtie de filtru care se aruncă după fiecare operație în cutii speciale.

Mesele sînt rezemate de perete; se preferă mese largi (pînă la un metru); în acest fel suprafața utilă este mai mare, iar distanța dintre lucrător și preparatul radioactiv poate fi mărită. Lîngă perete este așezat jghiabul deversor legat de instalația de canalizare; suprafața mesei are o inclinație spre jghiab, pentru a ușura scurgerea lichidelor.

Sertarele meselor se căptușesc uneori cu tablă de plumb de 2—4 mm, vopsită cu alb de plumb și lacuri speciale; în acest fel se pot păstra un timp scurt preparate radioactive. Sertarele mesei pot fi prevăzute cu ventilatie locală.

Mesele de lucru sînt prevăzute cu instalație electrică, de gaze, apă, presiune, vid etc. Acestea sînt capsulate cu capace demontabile. Se recomandă aducerea conductelor prin interiorul mesei, evitînd astfel depunerea prafului sau soluțiilor radioactive. Robinetele și dispozitivele de comandă se așează în exterior, pe latura liberă a mesei. Chiuvetele de spălare se montează în interiorul mesei și sînt prevăzute cu ventile care permit scurgerea apei de spălare a vaselor și dispozitivelor care au venit în contact cu substanțe radioactive, într-un rezervor special.

Dulapurile pentru păstrarea preparatelor radioactive au compartimentele căptușite cu tablă de plumb de grosime ce nu depășește de cele mai multe ori 8 mm. Interiorul dulapului se acoperă cu o peliculă perfect netedă de lac pe bază de nitroceluloză sau de ulei de in.

Majoritatea preparatelor radioactive se păstrează și se transportă pe distanțe mici în cofrete speciale, confecționate din plumb sau fontă (fig. 3) de grosime suficientă pentru a micșora pînă la limita admisibilă radiațiile ce ies în exterior.

Preparatele radioactive care emit radiații α și β pot fi păstrate în cofrete confecționate din materiale mai puțin dense.

Recipienții sînt confecționați din mase plastice în care se pot păstra vase cu preparate radioactive. Forma lor corespunde cu forma sticlei cu soluție sau borcanului, astfel că manipularea este ușurată; pereții lor oferă o protecție suficientă pentru a putea fi manipulate fără clești, chiar dacă în interior se află emițători de radiație β cu o activitate pînă la 25 *mCu*.

Pentru păstrarea și transportul izotopilor utilizați în gamagrafie se folosesc cofrete speciale. Sursa radioactivă, care se află în interiorul unei capsule de aluminiu se introduce într-o dulie filetată din aliaj de tungsten. Aceasta este apoi fixată într-un cofret. Cofretul este transportat fără pericol mulțumită unui manșon metalic în formă de T prin care se introduce o vergea lungă de cel puțin 2 m,

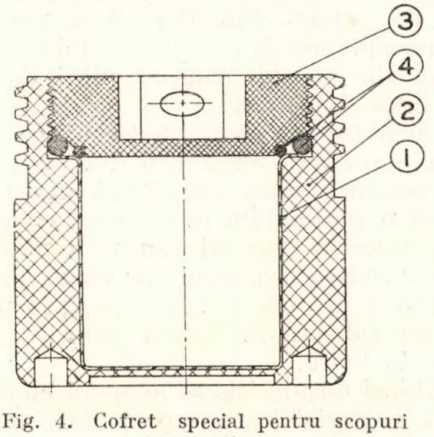


Fig. 4. Cofret special pentru scopuri terapeutice:
1 — recipient din oțel inoxidabil; 2 — cofret; 3 — capac; 4 — garnituri.

asigurînd astfel distanța de protecție celor doi manipulanți, care transportă cofretul ținînd vergeaua de capetele ei.

În fig. 4 este reprezentat schematic un cofret special pentru manipularea izotopului ^{60}Co utilizat în scopuri terapeutice.

Izotopul se păstrează în recipientul (1) din oțel inoxidabil de 0,5mm care este introdus în cofretul propriu-zis (2) din aliaj de tungsten; capacul (3), din alia de tungsten, închide etanș cofretul, prin intermediul celor două garnituri (4) din sîrmă de plumb. În acest fel se împiedică răspîndirea prafului. Forma și dimensiunile exterioare ale cofretului sînt standardizate și permit să fie aplicabil la diferite tipuri de aparate terapeutice.

Dispozitive speciale de protecție

Ecranarea. Blindajul necesar pentru protejarea lucrătorilor, depinde de tipul și de energia radiației, de distanța și durata de lucru, etc.

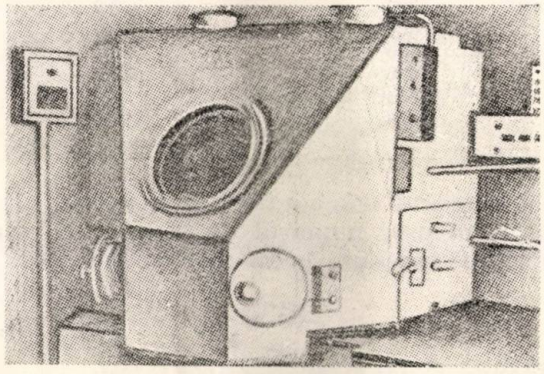


Fig. 5. Celulă blindată.

Pentru razele X și γ se folosesc blindaje din plumb sau beton de grosime corespunzătoare intensității radiațiilor respective.

Particulele β sînt interceptate deobicei de ecrane din materii plastice sau din metal de cîțiva milimetri grosime.

Particulele α sînt oprite de o foaie de hîrtie mai groasă.

Neutronii trebuie întîi încetiniți cu ajutorul substanțelor care conțin hidrogen sau alte elemente relativ ușoare (apă, parafină, beton special), apoi se absorb neutronii termici rezultați din încetinire (cu ajutorul borului sau cadmiului) și la urmă se absorb radiațiile ce ar putea rezulta prin captarea neutronilor (apa absoarbe particulele α, plumbul razele γ).

Blindajele pot fi fixe, cum este cazul celulei blindate din fig. 5 (manipulările și observațiile se fac din afară, de la distanță) sau mobile (fig. 6).

Grosimea blindajului folosit împotriva radiațiilor X sau γ se poate calcula ținînd seama de faptul că intensitatea I a radiației γ care trece printr-un strat de materie de grosime d, este legată de intensitatea radiației incidente I_0 prin relația:

$$I = I_0 e^{-\mu d} \qquad (1)$$

în care: μ este coeficientul de absorbție al radiației gama de către substanța respectivă.

Din relația (1) rezultă grosimea ecranului (d) dacă se cunoaște intensitatea radiației incidente și intensitatea dozei inofensive la care trebuie să se ajungă (0,00822 roentgen/h pentru o zi de lucru de 6 ore):

$$d = \frac{1}{\mu} \ln \frac{I_0}{I}. \qquad (2)$$

În tabela 1 sînt date cîteva valori ale lui μ (în cm^{-1}) pentru beton, oțel și plumb, pentru diverse energii ale radiației γ.

Tabela 1

Valoarea coeficientului de absorbție μ în cm^{-1}(1)

Energia radiației γ, MeV	μ, cm^{-1}		
	Beton	Oțel	Plumb
0,04	7	25	—
0,06	1,05	10	—
0,10	0,45	3,1	75
0,20	0,27	1,3	17,5
0,40	0,20	0,7	4,5
0,60	0,17	0,63	2,1
1,00	0,11	0,47	1,0
2,00	0,09	0,35	0,53
3,00	—	—	0,45
4,00	—	—	0,45
6,00	—	—	0,50
8,00	—	—	0,56

Uneori, absorbția radiației γ de către diferite substanțe se poate caracteriza și prin așa numitul „strat de semiabsorbție".

După cum un preparat radioactiv își pierde complet activitatea numai după un timp în-

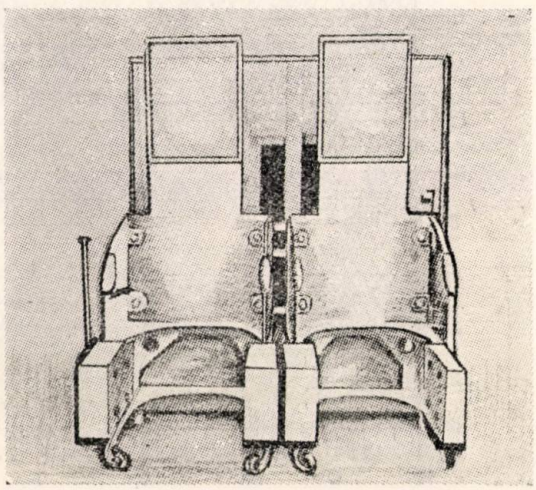


Fig. 6. Blindaj mobil.

finit de lung, în mod analog absorbția totală a radiației γ se poate efectua numai printr-un strat de materie infinit de gros. Dezagregarea radioactivă se caracterizează și prin „perioada

de înjumătățire"; tot astfel, absorția se poate caracteriza și prin grosimea stratului de materie (L) care micșorează de două ori intensitatea radiației incidente (stratul de semiabsorbție).

Dacă în relația (1), $I = \frac{I_0}{2}$, atunci

$$\frac{1}{2} = e^{-\mu L}$$

deci

$$\mu L = -\ln\frac{1}{2} = 0{,}693$$

sau

$$L = \frac{0{,}693}{\mu}.$$

Materialul cel mai folosit pentru ecranare este plumbul. Grosimea teoretică a blindajului din plumb poate fi luată și după următoarea relație aproximativă:

$$d = \frac{1g\ D_0 + 1}{0{,}225}$$

în care:

d este grosimea teoretică a blindajului (cm); D_0 — doza fizică de iradiere în cazul că nu există protecție, în roentgeni ($D_0 = I.t$, în care t este durata de acțiune a radiației, iar I este intensitatea radiației).

Există tabele și nomograme care dau direct grosimea stratului protector de plumb în cazul radiațiilor X sau γ.

În tabela 2 sînt notate grosimile minime recomandate pentru protecția împotriva razelor X (2).

Tabela 2

Grosimea minimă a stratului de plumb pentru protecția împotriva razelor X

Raze X produse de o tensiune de vîrf ce nu depășește,	Grosimea stratului de Pb minimum,
kV	mm
75	1,0
100	1,5
150	2,5
200	4,0
250	6,0
300	9,0
400	17,0
500	26,0
600	35,0
800	53,0
1000	70,0

Cu ajutorul nomogramei Failla (fig. 7) se determină ușor numărul de straturi de semiabsorbție necesare pentru protecție [3].

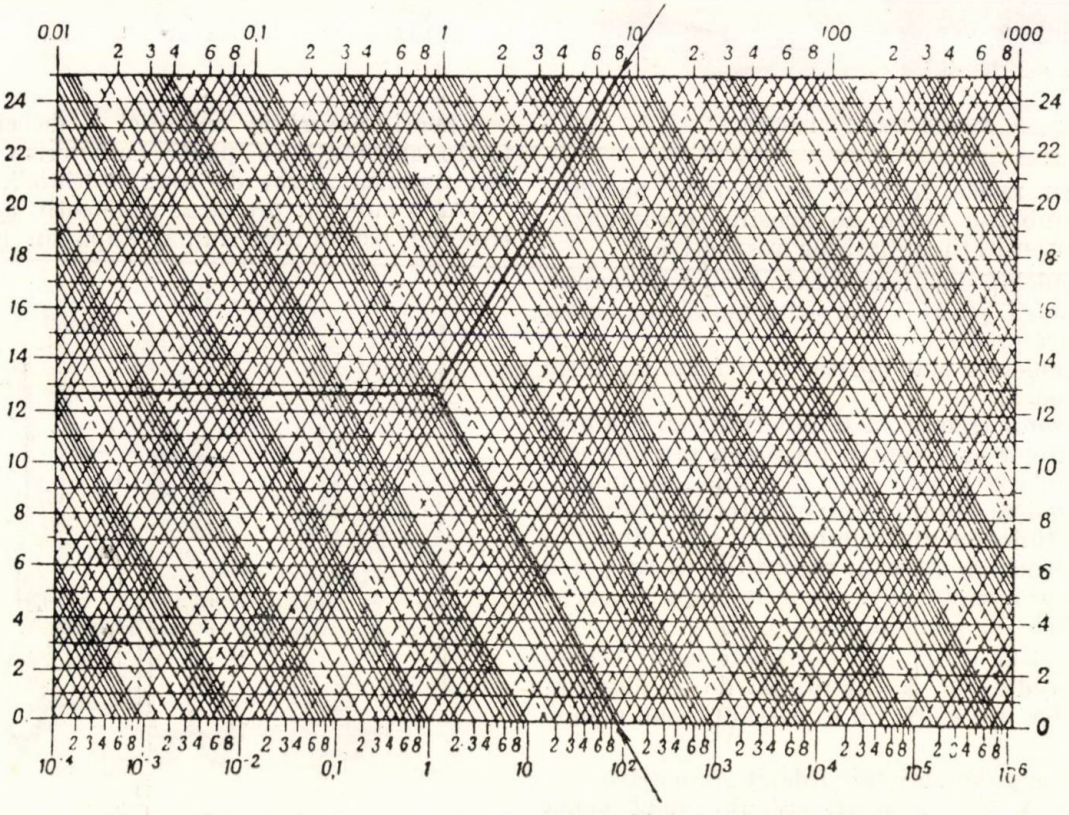


Fig. 7. Nomograma Failla (3).

Liniile înclinate spre dreapta reprezintă distanța (în m) între sursa de radiație și punctul protejat. Liniile înclinate spre stînga corespund

dozei (roentgen/min) la distanța de 1 m. Pe ordonată sînt trecute numărul de straturi de semiabsorbție.

Exemplul din figură indică modul de utilizare a nomogramei. Astfel s-a luat doza de 90 roentgen/min la distanța de 1 m, și se caută numărul de straturi necesar pentru crearea unei

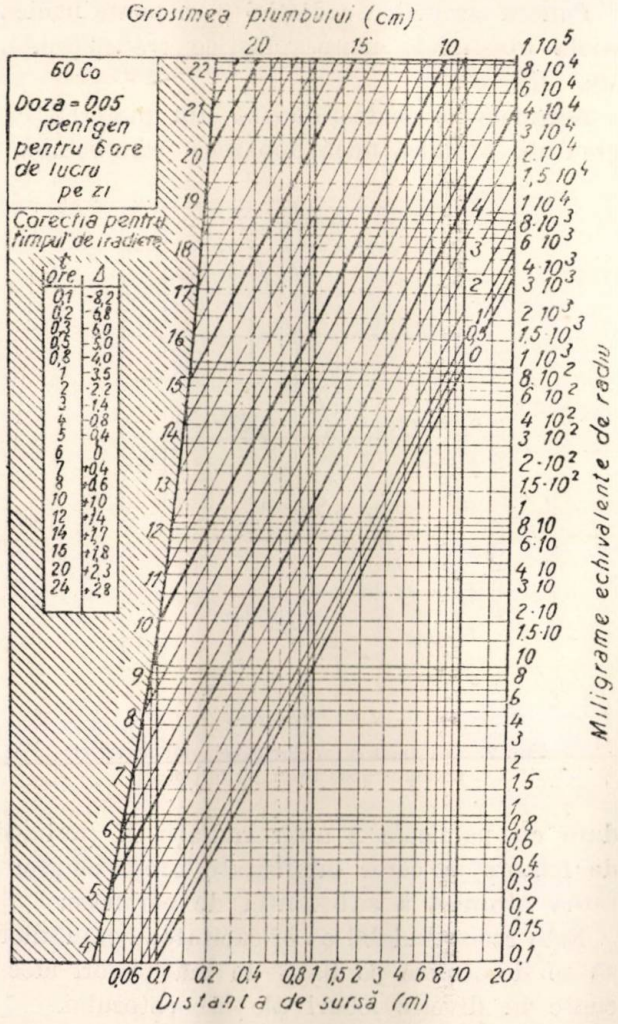


Fig. 8 Nomogramă pentru calculul blindajului împotriva radiațiilor γ emise de ^{60}Co.

doze de 12, 5 miliroentgen/h (socotindu-se doza limită admidibilă de 0,1 roentgen/zi; în URSS doza este de 0,05 roentgen/zi). Numărul de straturi este de 12,7.

Unele nomograme servesc la calculul protecției pentru anumiți izotopi separați. În fig. 8 este un exemplu de nomogramă utilizată în URSS pentru calculul blindajului împotriva radiațiilor γ, emise de ^{60}Co. [4]. Doza limită este socotită la 0,05 roentgen/zi de lucru de 6 ore.

Adeseori, în special pentru laboratoarele „fierbinți", se utilizează blocuri (cărămizi) de plumb care formează peretele de protecție. O protecție foarte eficace poate fi asigurată prin ecranarea radiațiilor incidente pe toate cele 6 laturi ale unui cub în centrul căruia se află sursa de radiație. În interiorul celulei se privește cu ajutorul unui periscop.

Pentru ecranare împotriva radiațiilor X și γ se pot folosi și alte materiale ca : fontă, cărămidă, beton, beton cu barită etc. Proprietățile de protecție ale acestor materiale se compară de obicei însă cu plumbul, utilizîndu-se mărimi fizice sau matematice ca : „echivalentul în plumb", și „indicele de plumb" (GOST 7770).

Echivalentul în plumb se definește ca „grosimea stratului de plumb (în mm), care reduce intensitatea unei doze, de radiații în aceeași măsură ca și materialul de protecție întrebuințat".

Indicele de plumb este raportul exprimat în procente între echivalentul în plumb și grosimea materialului [5].

Echivalentul în plumb se poate determina cu ajutorul relației :

$$b = sk$$

în care :

b — grosimea stratului (mm);
s — grosimea plumbului care asigură protecția la radiația respectivă (mm);
k = indicele de plumb.

În tabela 3 sînt date valorile lui k pentru diferite materiale, în funcție de grosimea necesară a stratului de plumb.

În literatură sînt publicate tabele care dau grosimea necesară a ecranelor confecționate din alte materiale decît plumbul, în funcție de grosimea echivalentă în plumb și în funcție de energia radiațiilor [6].

În tabela 4 se dau date pentru determinarea grosimii stratului protector din plumb și din

Tabela 3

Grosimea stratului de protecție din plumb, s, în mm	Fontă $d = 7,2$	Oțel $d = 7,8$	Cupru $d = 8,7$	Beton cu barită		Beton		Cărămidă		Sticlă cu plumb $d = 3,4$	Cauciuc cu plumb $d = 4,3$
				$d = 3,2$	$d = 2,7$	$d = 2,4$	$d = 2,5$	$d = 1,7$	$d = 1,4$		
	Valorile lui k										
pînă la 2	7,0	6,5	5,0	12,0	15,0	32,0	46,0	56,0	65,0	6,5	4,0
3 — 8	6,7	6,2	4,7	11,0	14,0	30,0	43,0	53,0	62,0	5,9	3,9
9 — 15	6,3	5,8	4,3	10,0	13,0	28,0	40,0	50,0	59,0	5,5	3,8
21 — 30	5,7	5,2	3,7	8,3	11,0	24,0	32,0	43,0	52,0	4,7	3,6
46 — 90	5,0	4,7	3,1	7,4	9,0	20,0	26,0	36,0	44,0	4,3	3,4
91 — 130	4,7	4,4	2,8	6,8	8,0	18,0	23,0	33,0	40,0	4,1	3,3
171 — 210	4,0	3,6	2,1	5,9	6,8	14,0	19,0	27,0	34,0	3,7	3,0
211 — 250	3,5	2,9	1,8	5,7	6,5	12,0	17,0	25,0	32,0	2,5	2,9

alte materiale [1]. Se dau mai jos exemple de folosirea acestei tabele :

Tabela 4

Grosimea stratului de protecţie contra radiaţiilor γ, în cm

Secţiunea	Activitatea preparatului în *Cu*	Energia, Me V				
		0,2	0,5	1,0	2,0	3,0
A	0,01	−0,14	−0,36	−0,11	0,78	1,40
	0,05	−0,01	0,47	1,90	4,00	4,90
	0,10	0,06	0,82	2,77	5,38	6,41
	0,50	0,17	1,64	4,78	8,60	9,91
	1	0,23	1,99	5,65	9,99	11,41
	5	0,36	2,81	7,66	13,21	14,91
	10	0,41	3,17	8,52	14,59	16,42
	50	0,54	3,99	10,54	17,81	19,92
B	Distanţa, m	+	+	+	+	+
	0,2	0,26	1,64	4,02	6,64	7,0
	0,5	0,11	0,71	1,73	2,77	3,01
	1,0	0	0	0	0	0
	2,0	−0,11	−0,71	−1,73	−2,77	−3,01
	10,0	−0,37	−2,35	−5,76	−9,21	−0,01
C	Durata, h	+	+	+	+	+
	1	−0,17	−1,06	−2,60	−4,16	−4,52
	4	−0,06	−0,35	−0,87	−1,39	−1,51
	8	0	0	0	0	0
	24	0,09	0,56	1,37	2,20	2,39
D	Absorbantul	×	×	×	×	×
	Plumb	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Oţel	8,8	2,8	1,74	1,43	1,48
	Beton	41,7	9,8	5,33	5,00	5,68
	Apă	107,0	21,5	11,59	11,11	12,11

a) Se consideră că avem un izotop cu activitatea de 1 Cu, radiaţiile respective avînd 1 MeV. Să se găsească grosimea stratului protector de plumb, considerînd că manipulantul lucrează timp de 8 ore la distanţa de 1 metru de sursă.

Pentru acest caz grosimea găsită în tabela 4 secţiunea *A* este de 5,65 cm. Distanţa fiind de 1 m, durata de 8 ore şi materialul plumb, secţiunile *B*, *C* şi D nu intervin cu nici o corecţie.

b) Să se găsească grosimea ecranului de beton pentru o sursă de 10 Cu la 2 MeV pentru distanţa de 2,0 m timp de 4 ore.

Secţiunea *A* ne dă 14,59 cm plumb pentru o durată de 8 ore la distanţa de 1 m.

Secţiunea *B* intervine cu o corecţie de —2,77 iar secţiunea *C* cu —1,39 ceea ce ne dă un ecran din plumb, gros de 10,43 cm (pt. 4 ore şi 2 m).

Secţiunea *D* intervine cu factorul de corecţie 5 al betonului.

Deci ecranul de beton căutat va avea o grosime de 52,15 cm.

Tabela 4 prezintă anumite inconveniente (nu ţine seama de dezagregările complexe, etc).

În URSS au fost elaborate tabele mai complexe care elimină dezavantajele de mai sus [4].

Pentru ecranarea *radiaţiei* β se poate utiliza sticla obişnuită, mase plastice transparente, etc. (fig. 9).

Ecranele se confecţionează din material cu greutate atomică mică, deoarece prim bombar-

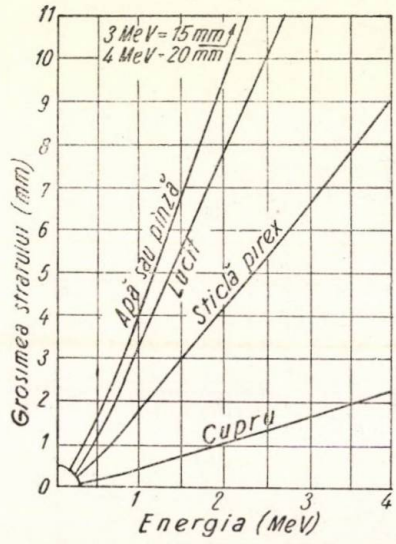


Fig. 9. Grosimea ecranelor diverselor materiale necesare absorbţiei radiaţiei β

dare cu particule β apar radiaţii X (radiaţii de frînare) a căror intensitate creşte cu greutatea atomică a substanţei de ecranare.

Este recomandabil ca eficacitatea ecranărilor să se determine pe bază de măsurători efectuate în diverse locuri ale laboratorului.

Bibliografie

[1] *Spiţin V.I.*: Metodele de muncă cu folosirea indicatorilor radioactivi, Moscova, 1955.
[2] * * *: Recomandări ale Comitetului Britanic de Protecţia contra razelor X şi radiumului, Oct., 1948.
[3] *Genaud* P.: Protecţia împotriva elementelor radioactive. Moscova 1945; Paris 1950.
[4] *Letavet A. A.* (U.R.S.S): Igiena muncii în condiţiile de lucru cu radiaţiile ionizante. Referat la Conferinţa Internaţională pentru utilizarea în scopuri paşnice a energiei atomice de la Geneva, august 1955, P. 689.
[5] Academia R.P.R.: Aplicaţiile paşnice ale energiei atomice, Bucureşti, 1955.
[6] * * *: Biroul internaţional al Muncii. Protecţia muncitorilor împotriva radiaţiilor ionizante, Geneva, 1955.

TĂBĂCIRE FĂRA TANIN

CONSIDERAȚII ASUPRA TĂBĂCIRII ȘI IMPREGNĂRII PIEILOR CU RĂȘINI SINTETICE

Dr. ing. A. IONESCU

de la Institutul de Cercetări Textile, Pielărie și Cauciuc

Laureat al Premiului de Stat

În ultimii 25 de ani, în industria pielăriei a luat o dezvoltare din ce în ce mai mare întrebuințarea în tăbăcire a tananților sintetici. Aceștia sînt în cea mai mare parte compuși organici cu greutate moleculară mare, obținuți prin condensarea și policondensarea unor compuși aromatici, conținînd în moleculă grupe sulfonice, fenolice și aminice, care mijlocesc solubilizarea și dispersarea lor.

Tananții sintetici, fiind solubili în apă, pătrund în piele și produc efectul de tăbăcire fără a fi necesară provocarea unei modificări principale a structurii lor moleculare în timpul tăbăcirii.

În ultimul timp o nouă serie de produse sintetice au început să preocupe pe inginerul chimist specialist în tăbăc rie. Drept consecință s-a deschis un nou capitol în procedeele de tăbăcire și anume tăbăcirea cu rășini.

Capacitatea de tăbăcire a unora din aceste rășini crește în timpul tăbăcirii în urma unui tratament care permite mărirea moleculei. Acest lucru se obține datorită unor fenomene de condensare sau precipitare a rășinei în interiorul țesutului pielii, care produce fie o legare chimică a produsului format cu colagenul, fie o depunere a acestor substanțe devenite insolubile în apă între fibrele, fibrilele și eventual chiar între micelele structurii pielii.

Prin caracterul său, tăbăcirea cu rășini se deosebește fundamental de tăbăcirea cu tananți sintetici obținuți din rășini sintetice solubile în apă. Tananții sintetici cunoscuți sînt rășini policondensate (în mare parte fenoplaste) care prin incorporarea unor grupe hidrofile devin solubile, fiind înglobate în piele ca macromolecule de diferite grade de dispersiune.

Tananții sintetici sînt asemănători extractelor tanante vegetale. Ei se compun ca și extractele tanante vegetale din tanin-netanin și insolubile. O soluție de tanant sintetic trecută peste pudră de piele slab cromată, va fi detanizată întocmai ca un extract tanant vegetal. Metodele de determinare cantitativă a conținutului de tanin din tananții sintetici sînt aceleași ca și pentru extractele tanante vegetale, comportarea lor în tehnica tăbăcirii identificîndu-se în majoritatea cazurilor cu cea a extractelor vegetale.

În cursul procesului de tăbăcire cu rășini intră în funcțiune combinații bi- respectiv polifuncționale în formă monomeră. Ele acționează în soluție sau dispersie apoasă asupra pielii și se rezinifică în interiorul pielii, dînd naștere unor rășini cu caracter hidrofob.

În toate procesele de tăbăcire cu rășini, reacția de rezinificare reprezintă fie un proces de policondensare, fie un proces de polimerizare.

Deci, rășinile sintetice utilizate în tăbăcărie sînt combinații monomoleculare (monomere) policondensabile sau polimerizabile, care se rezinifică singure sau în cadrul unui proces catalitic după inhibiție completă în interiorul țesutului colagenic.

Capacitatea de tăbăcire a acestor rășini sintetice se datorește existenței unor grupe reactive, care acționează asupra pielii preparată pentru tăbăcire (piele gelatină).

Analiza cantitativă a acestor rășini sintetice, utilizate în tăbăcărie se rezumă la determinarea substanței uscate, a cenușii și *pH*-ului.

După cum vedem, tăbăcirea cu rășini tinde să excludă noțiunea de extract tanant și de aceea considerăm sugestivă denumirea de „tăbăcire fără tanin" dată acestui sistem de tăbăcire, de către *Saint Priest* [1].

Ca substanțe de bază pentru tăbăcirea fără tanin se pot lua în considerare majoritatea produselor folosite la fabricarea rășinilor sintetice.

Rășinile sintetice se prepară prin 3 metode: 1) policondensare, 2) polimerizare, 3) poliadiție. Pot fi utilizate în tăbăcărie atît produsele inițiale, care sînt transformate ulterior pe fibră, cît și produsele finale. Vom clasifica metodele de tăbăcire cu rășini sintetice după modul de preparare și acționare a rășinii întrebuințate.

Astfel, vom considera tăbăcirea: 1) prin policondensare, 2) prin polimerizare „in situ" și 3) tăbăcirea cu rășini sintetice, care există în formă policondensată sau polimerizată anticipată — și sînt în același timp solubile în apă.

Tăbăcirea prin policondensare

În acest procedeu de tăbăcire se întrebuințează rășini sintetice pe bază de:

a) uree formaldehidă respectiv monometilol și dimetilol-uree,

b) metilolmelamina,

c) dimetiloltioureea,

După cum se poate vedea din tabela 1, este vorba de acțiunea formaldehidei asupra ureei (I, II) melaminei (III) și tioureei (IV). Aceste reacții care se petrec în soluții apoase, slab alcaline, duc în faza inițială la formarea unor compuși metilolici foarte reactivi, care se condensează ușor și complet prin eliminare de apă sau apă și formaldehidă, transformîndu-se în rășini insolubile în prezența catalizatorilor acizi.

Condensarea poate decurge în mai multe feluri.

1. Reacția grupelor metilolice a două molecule cu eliminare de apă și formare de punți eterice

$$\begin{matrix} H \\ N-CH_2OH \end{matrix} + \begin{matrix} \quad\quad H \\ HO-CH_2-N \end{matrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{matrix} H \\ N-CH_2O-CH_2-N \end{matrix} + H_2O$$

2. Reacția grupei metilolice a unei molecule cu hidrogenul legat de atomul de azot al altei molecule cu eliminare de apă și formare de punți metilenice.

$$N-CH_2\ OH + HN-CH_2OH \rightarrow N-CH_2-NCH_2OH + H_2O$$

3. Reacția cu eliminare de apă și formaldehidă.

$$\begin{matrix} H \\ N-CH_2OH \end{matrix} + \begin{matrix} \quad\quad H \\ HOCH_2-N \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} H \quad\quad H \\ N-CH_2-N \end{matrix} + H_2O + HCHO$$

Aceste mecanisme de reacție permit o intensă înlănțuire și împletire a moleculelor în special la melamină, care reacționînd cu formaldehida poate să conțină 6 grupe metilolice (IV).

La policondensarea derivaților metilolmelaminici are loc legarea acestor compuși cu eliminarea de apă sau de formaldehidă, formîndu-se sferocoloizi a căror structură este arătată cu aproximație în formula (V).

Rășinile formate sînt cu atît mai hidrofobe cu cît se formează mai multe grupe metilenice, respectiv cu cît dispar mai multe grupe metilolice. Capacitatea de condensare este diferită. Compușii metilolici ai ureei se condensează la rece la $pH = 2,8 — 3$, iar condensarea compușilor metilolici ai melaminei are loc la $pH = 4 — 4,5$. Compușii metilolici ai melaminei prezintă cele mai favorabile însușiri pentru tăbăcirea cu rășini. Ei sînt solubili în apă, stabili la depozitare, rezistenți la săruri și posedă o capacitate de policondensare într-un domeniu favorabil tăbăcirii ($pH = 4—5$) la temperatură scăzută și în prezența unor catalizatori care nu dăunează pielii.

În principiu, tăbăcirea este foarte simplă. Pielea sămăluită ($pH = 8—9$) este tratată cu compușii metilolici ai melaminei timp de 4 ore. După acest timp se provoacă policondensarea prin aducerea pH-ului în jurul lui 4,5 prin adăugare de acid formic. După aceea, pieile sînt lăsate 48 ore pentru a da posibilitatea ca în acest timp rezinificarea să progreseze și să se desăvîrșească.

Efectul tanant este surprinzător de bun. În tăbăcirea numai cu compușii metilolici ai melaminei se obțin piei albe cu o rezistență la lumină excepțional de bună, cu un caracter plin și totuși moale. Rășinile melaminice se pretează la fabricarea pieilor moi ca piei de îmbrăcăminte.

Deoarece rășinile aminoplaste au un caracter cationic activ, pielea tăbăcită posedă o afinitate deosebită pentru coloranții acizi și substantivi.

Dezavantajele tăbăcirii pieilor cu rășini aminoplaste sînt hidrofilia pieilor și pierderea rezistenței la tracțiune în timpul depozitării. Rezistența la apă se poate ameliora prin efectuarea unor tăbăciri combinate cu crom sau aluminiu.

Rezistența la rupere scade cu 50% în timpul unei depozitări de 30 zile.

În industria hîrtiei și industria textilă policondensarea decurge la 100°C și se formează repede o rășină stabilă care cedează rapid HCHO și H_2O. Tăbăcirea pieilor cu rășini aminoplaste se face la temperaturi mai joase, condensarea merge mai încet cu formarea unor rășini primare care elimină lent formaldehidă pînă cînd se transformă într-o rășină stabilă. Această formaldehidă pusă în libertate atacă fibrele și scade rezistența.

Protecția fibrelor față de formaldehidă se poate realiza printr-o tăbăcire combinată în crom sau aluminiu, prin adaosuri de substanțe care leagă formaldehida cu amine, produse provenite de la degradarea proteinelor sau unele materii grase.

Deoarece pentru moment noi nu dispunem de o melamină în cantități mai mari, am tratat pieile cu rășini uree- formaldehidice pe care le-am produs direct pe fibră.

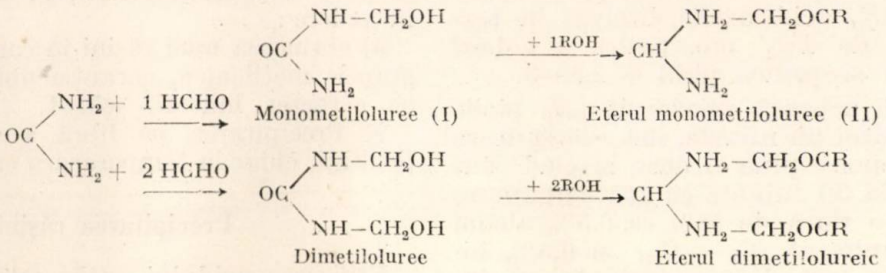
Combinațiile metilolice ale ureei solubile în apă corespund treptei *A* a rășinilor sintetice din clasa bachelitelor [4] și ca și acestea pot fi ușor policondensate.

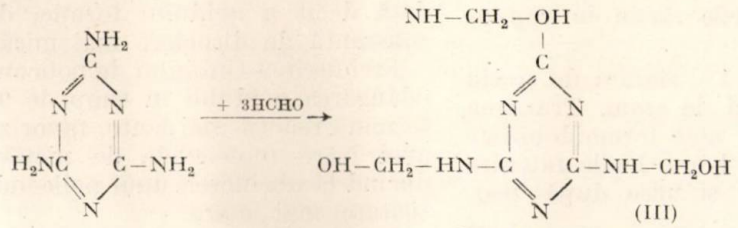
Procedeul după care am lucrat este următorul :

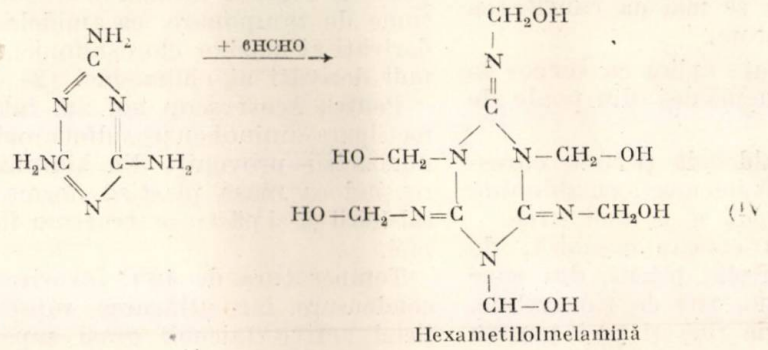
Tăbăcirea (producerea condensatului pe fibră). Pielea sămăluită ($pH = 8,2— 8,5$) într-o flotă de 60% este tratată la butoi cu formaldehidă alcalinizată la $pH = 8,2$ (cu carbonat de sodiu anhidru) timp de 2 ore. În continuare se adaugă 0,3% glicerină, iar după 15 minute pielea formolizată este tratată cu o soluție de uree la temperatura de 40°C lăsînd ca ureea să acționeze de asemenea $2^1/_2$ ore, menținînd în tot acest timp temperatura la 40°C.

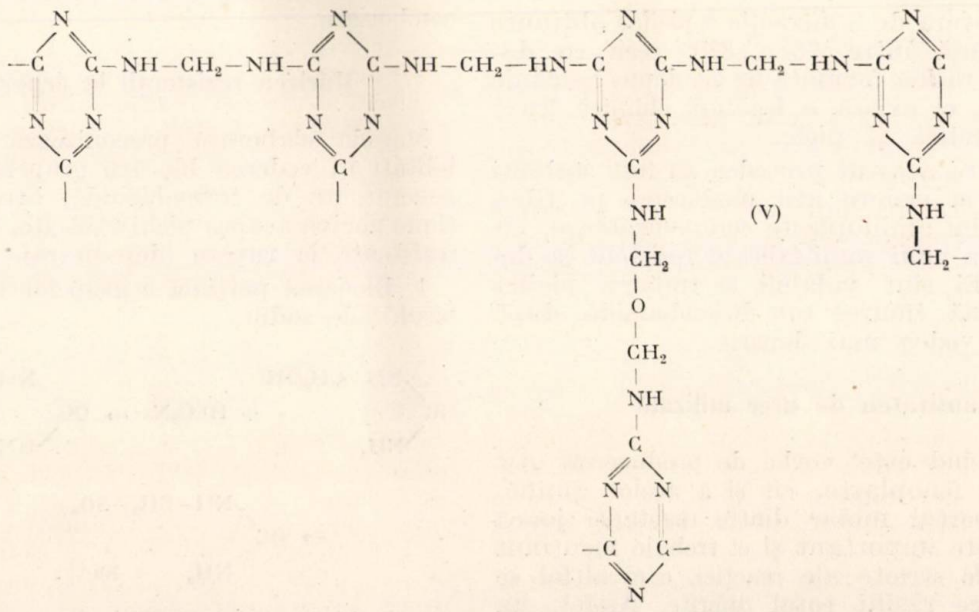
Precipitarea rășinii pe fibră (policondensarea). Pieile sînt tratate în continuare cu 0,1% metil-para-aminobenzen sulfonamidtiazol sau 1% amino acizi proveniți din hidroliza alcalină a stratului subcutanat eliminat în timpul cenușarului și

Tabela 1

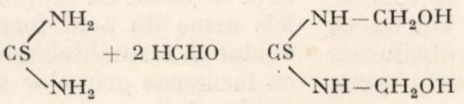








Polimerizarea, respectiv rezinificarea derivaţilor metilolmelaminici



aduși cu acid lactic la punctul izoelectric (pH = 4,8 — 5) timp de 30 minute, după care se adaugă 1—1,5% acid oxalic dizolvat în apă 1 :10 în timp de $1^1/_2$ ore, pentru a coborî pH-ul flotei și secțiunea pielii la 2,8—3.

Odată atinsă această valoare de pH, pieile mai merg în butoi 20 minute, sînt scoase afară și lăsate în repaos pînă a doua zi cînd sînt spălate timp de 30 minute cu apă curgătoare și tratate într-o flotă de 58% cu 0,5% alcool gras superior sulfatat (C_8 — C_{10}) și 0,5% bisulfit de sodiu, introduse succesiv la un interaval de 30 minute. Pieile rămîn în repaos pînă a doua zi.

Într-o flotă de 60% cu 1% clorură de sodiu se adaugă 0,3—0,4% oxid de crom. Tratarea pieilor tăbăcite cu rășini uree formaldehidice cu oxid de crom durează 4 ore. Pieile fălțuite sînt neutralizate, vopsite și unse după procedele obișnuite.

Pieile pentru calitatea nubuc sînt neutralizate și unse fără a li se mai da cantitatea prescrisă de oxid de crom.

Acest procedeu se poate aplica cu succes la fabricarea pieilor pentru mănuși din poale de porc.

Procentajul de formaldehidă și uree corespunde cantității de 4% rășină uree-formaldehidă dintr-un mol formaldehidă și 3 moli uree.

Pieile obținute au o culoare deschisă, de un alb frumos, un tușeu plin, plăcut, din care se pot confecționa haine, piei de tip nubuc, piei pentru marochinărie fină și piei pentru mănuși.

Temperatura de contracție a pieilor obținute este cuprinsă între 75 . . 82°C ceea ce dovedește că rășina formată nu s-a depus mecanic între fibre, ci există o legătură chimică între rășina sintetică și piele.

Parametrii acestui procedeu au fost stabiliți avîndu-se în vedere atît producerea pe fibră a unei rășini aminoplaste corespunzătoare, cît și obținerea unui semi-fabricat rezistent la depozitare. Ei sînt valabili la tratarea pieilor cu melamină, tiouree sau diciandiamidă, după cum vom vedea mai departe.

Cantitatea de uree utilizată

Atunci cînd este vorba de producerea atît a rășinilor fenoplaste, cît și a acelor aminoplaste, raportul molar dintre reactanți joacă un rol foarte important și el trebuie menținut în condițiile stricte ale reacției, căci altfel se vor produce rășini total diferite. Astfel, un exces de uree ne va conduce la formarea compușilor metilenici cu mare capacitate de reacție și cu o viteză mare de insolubilizare. Un exces de formaldehidă ne va conduce la obținerea unor produși siroposi stabili și foarte greu precipitabili.

Prin întrebuințarea unei cantități mai mari de uree în procedeul elaborat mai sus s-a avut în vedere :

a) obținerea unei rășini în care să predomine grupele metilenice, garanția obținerii unei piei cu caracter hidrofil scăzut.

b) Precipitarea pe fibră a rășinii fără dificultăți, chiar la temperatura camerii de lucru.

Precipitarea rășinii

Utilizarea acidului oxalic este mai recomandată decît a acidului formic, deoarece are o constantă de disociere mai mică.

Prelungirea timpului de policondensare (adică adăugarea acidului în timp de 90 minute) determină reacții mai lente, favorizînd eliminarea apei între moleculele de metiloluree și conducînd la obținerea unui policondensat cu plasticitate mai mare.

Policondensarea care are loc pe fibră mai poate fi reglată utilizîndu-se substanțe cu acțiune de tamponare, ca amidele alchilate, unii derivați ai acizilor clorosulfonici, sulfamidele și unii derivați ai chinoleinei [2].

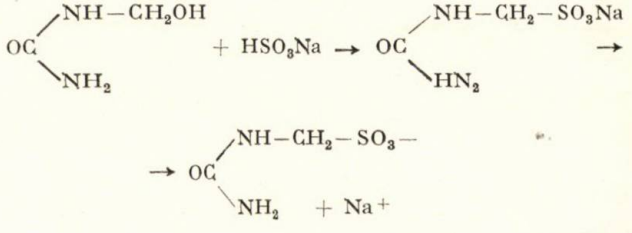
Pentru acest scop noi am întrebuințat atît metilpara-aminobenzensulfonamidtiazol cît și aminoacizii proveniți din hidroliza proteinelor, reușind ca masa plastică formată în timpul tăbăcirii să-și păstreze structura flexibilă și stabilă.

Temperatura de 40°C favorizează reacția de condensare, iar utilizarea substanțelor superficial active (alcooli grași superior sulfatați) contribuie la dispersarea produșilor de policondensare.

Mărirea rezistenții la depozitare

Metoda elaborată preconizează două posibilități în vederea blocării grupelor metilolice generatoare de formaldehidă, care are o acțiune nocivă asupra pielii tăbăcite, micșorîndu-i rezistența la rupere (depozitare).

1. Blocarea parțială a grupelor metilolice cu bisulfit de sodiu.



2) Adăugarea unei cantități de 0,3—0,4% oxid de crom cu scopul de a complexa eventualele urme de acid formic care s-ar forma prin oxidarea formaldehidei pusă în libertate odată cu formarea grupelor metilenice în timpul policondensării.

Semifabricatele obținute după acest procedeu au un grad de hidroscopicitate redus și o rezistență la depozitare normală.

Efectul de tăbăcire cu rășini uree-formaldehidice se datorește polimerilor inferiori care iau naștere pe fibră prin succesiunea de reacții de condensare intermoleculară uree- formaldehidă ; (melamină-formaldehidă ; tiouree formaldehidă) și policondensare între monometilouree, dimetiloluree, etc.

O altă metodă interesantă de tăbăcire prin policondensare este metoda de tăbăcire cu dialdehide, uree și formaldehidă, elaborată de A. H. *Winheim* și *E. L. Doherty* [5].

Această metodă constă în tratarea pieilor piclate cu o soluție apoasă a unor dialdehide cu greutate moleculară mică, spre exemplu glioxal. Se presupune că dialdehida se leagă de substanța pielii cu o singură grupă aldehidică. Pielea se neutralizează pînă la *pH* 7—7,5, se tratează cu soluții neutre concentrate de uree și formaldehidă, apoi astfel tratată se expune la acțiunea vaporilor cu acid acetic, care provoacă reacția celei de a doua grupe aldehidice, rămasă liberă. Această grupă reacționează cu ureea formînd rășini ureice.

Pielea astfel tăbăcită se aseamănă în ceea ce privește caracteristicile, cu pielea tăbăcită vegetal.

Tăbăcire prin polimerizare

Tăbăcirea prin polimerizare se face tratînd pielea cu monomeri polimerizabili sub formă de emulsii apoase, eventual cu adăugare de diferiți emulgatori, care se rezinifică de la sine sau catalitic, după îmbibarea completă a structurii fibroase. Astfel, sînt introduși în piele monomeri vinilici, acrilici sau stirenici, care pot suferi procese de polimerizare.

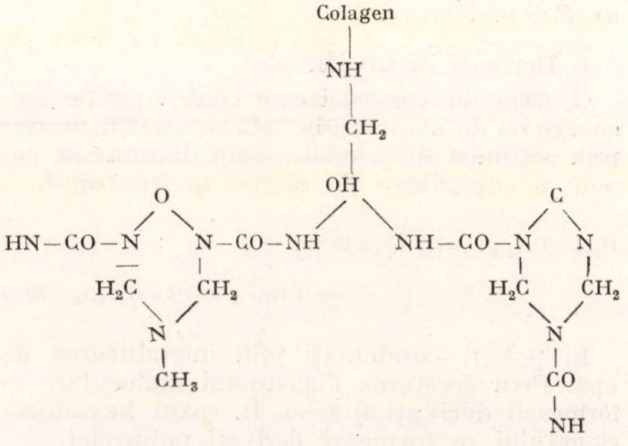
Polimerii monomerilor se realizează în interiorul structurii pielii prin ridicarea temperaturii de la 40° la 70°C, în prezența fie a persulfatului de fier, a apei oxigenate sau a peroxidului de benzoil, polimerizarea putînd fi întreruptă prin intermediul inhibitorilor.

H. Batzer [3] arată că prin folosirea unor substanțe inițiale monomere care se combină, formînd polimeri lineari neramificați cum sînt acetatul de vinil, stirenul și esterii acidului metacrilic se obțin piei tăbăcite mai dure și mai puțin suple ; prin tăbăcirea prin copolimerizare cu substanțe monomere care dau copolimeri cu catene laterale cum ar fi spre exemplu copolimerizarea pe fibră a eterilor vinilici cu anhidridă maleică, se obțin piei tăbăcite mai moi și mai flexibile.

S-a constatat că semifabricatele obținute prin tăbăcirea prin polimerizare conțin cantități mici de polimerizat, 10—12% După înlăturarea polimerizatului din piele prin extracție cu benzen, pielea pierde atît aspectul cît și proprietatea de piele tăbăcită (cazul acetatului de vinil).

Semifabricatele obținute prin tăbăcirea prin policondensare și în special cu rășini uree-formaldehidice conțin cantități apreciabile de rășini (pînă la 40%). Legătura între rășină și fibra colagenică este ireversibilă ea ne mai putînd fi înlăturată cu nici un fel de solvent.

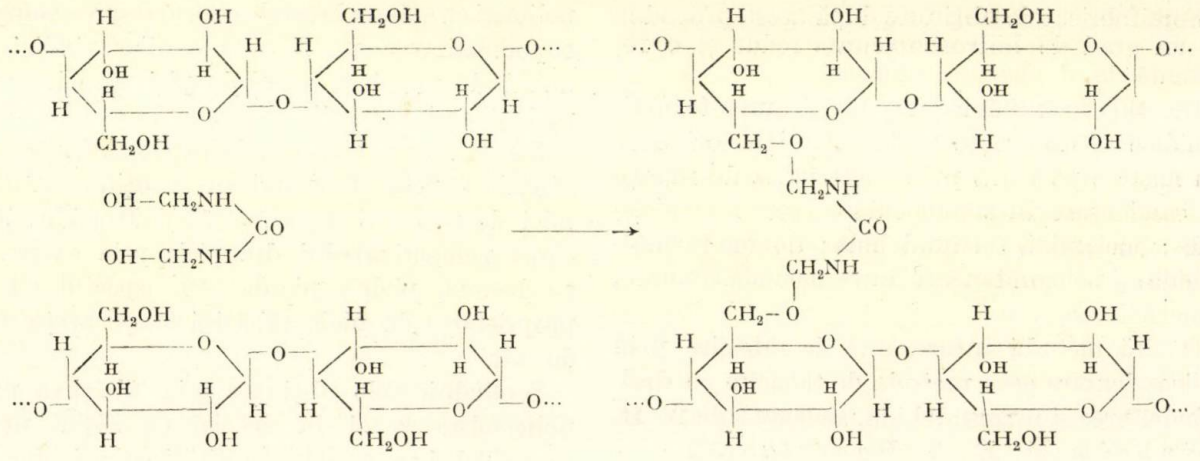
Aceste importante proprietăți ale rășinilor aminoplaste — deci puterea de legare și de fixare — după cercetările făcute de *H. Staudingher* [7] se datoresc marii capacități de reacție a grupelor metilen sau metilol pe care le conțin.



Reacția colagenului cu produșii de condensare uree-formaldehidă în prezența glioxalului.

Un fenomen analog se produce atunci cînd dorim să provocăm nesifonabilitatea țesuturilor de bumbac și de celofibră. Pentru aceasta țesuturile sînt impregnate cu soluții conținînd condensate de tip uree-formaldehidă acidulate și încălzite cîteva minute la 150°C.

În cadrul Institutului de Cercetări Textile, Pielărie și Cauciuc s-a realizat nesifonabilitatea țesăturilor de celofibră prin această metodă. Prin utilizarea unui catalizator apropiat temperatura de policondensare a fost coborîtă la 100°C.



Reacția între grupele metilol a produselor de policondensare uree-formaldehidă și celuloză.

Tăbăcire cu rășini obținute prin policondensare sau polimerizare

Alături de rășinile sintetice insolubilizate în piele se mai utilizează sub denumirea de „tăbăcire cu rășini" un număr restrîns de rășini sintetice solubile în apă, produse de tipul tananților sintetici, fabricate după următoarele procedee :

a) *Policondensare.*

1. Derivați ai izocianaților.

O serie de compuși care conțin grupe izocianice ca de exemplu hexadiizocianatul produs prin acțiunea fosgenului asupra diaminelor posedă o capacitate de reacție multilaterală.

$$H_2N-(CH_2)_6-NH_2 + 2\,COCl_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow 4\,HCl + OCN-(CH_2)_6-NCO$$

Ei pot fi condensați prin introducerea de apă. Prin creșterea dimensiunii moleculare se formează derivați ai ureei. În cazul hexadiizocianatului se formează derivați poliureici.

$$n OCN-(CH_2)_6-NCO + H_2O \rightarrow$$

$$\ldots(CH_2)_6\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot[(CH_2)_6\cdot NH\cdot CO\ NH]_x\ (CH_2)_6\cdot$$

$$\cdot NHCONH+\ldots + (n-1)\,CO_2$$

Tăbăcirea cu acești compuși este foarte simplă. Se tratează pielea cu 3—4% diizocinații în prezența unui emulgator.

Se obține o piele albă cu caracter de șamoa cu o rezistență bună la rupere și cu o temperatură de contracție de 80°C.

2. Derivați ai cianamidei — Diciandiamida.

Diciandiamida se obține, la fierbere, din reacția cianamidei de calciu cu o cantitate dublă de apă. După filtrare și răcire diciandiamida precipită în formă de cristale [8].

Diciandiamida are o reacție neutră și are caracteristici amfotere, dînd săruri atît cu acizii, cît și cu bazele.

$$Ca=N-C\equiv N + \xrightarrow[\text{încălzire}]{2H_2O} H_2N-C\equiv N + Ca(OH)_2$$

cianamidă (punct de topire = 41 ... 42°C)

$$2\,H_2N-C\equiv N \xrightarrow[\text{încălzire}]{} H_2N-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-N-C\equiv N$$

diciandiamida

$$HN=C\begin{cases}NH-CN\\NH_2\end{cases} + \xrightarrow{H-CHO} HN=C\begin{cases}NH-CH_2OH\\NH-CN\end{cases}$$

monometilol diciandiamida

Se cunoaște un singur compus metilolic bine definit al diciandiamidei și anume monometiloldiciandiamida care se prepară prin condensarea unui mol de diciandiamidă cu doi moli de formaldehidă pe baia de apă, timp de 30 de minute. Prin recristalizări succesive se obține un produs cu punct de topire 118°C.

Monometiloldiciandiamida este solubilă în apă dar nu se rezinifică prin acidifiere.

Asupra puterii de tăbăcire a diciandiamidei părerile sînt împărțite ; astfel, *A. Mickley* [9] atribuie acțiunea chimică a acestei substanțe asupra colagenului grupelor reactive CN în legătură simplă, dublă și triplă, într-o singură moleculă.

A. Kuntzel și *E. Quendt* [10], arată că, deoarece monometiloldiciandiamida nu se rezinifică în mediu acid, acțiunea acestei substanțe nu poate fi considerată ca o tăbăcire cu rășini. Se mai arată că monometilol diciandiamida este precipitată în piele prin deplasarea pH-ului de către săruri neutre sau extracte tanante vegetale sau sintetice. După acești autori precipitarea monometiloldiciandiamidei în pielea precromată nu are nici un efect tanant

propriu zis, dar prin întrebuințarea ei concomitentă se obține o piele plină, de mare valoare tehnică.

N. D. Dawson [11] arată că prin tratarea cu rășini bazice de tipul metiloldiciandiamidei, pielea capătă o sarcină pozitivă accentuată. Din această cauză, tăbăcirea cu săruri de aluminiu este mult îmbunătățită printr-o tăbăcire combinată.

b) Polimerizare

Sub denumirea de tăbăcire cu rășini, se întrebuințează o serie de rășini care există în formă polimerizată și solubile în apă. Acestea sînt rășinile polivinilice care se obțin prin polimerizarea acizilor vinil carbonici, ca acidul acrilic, acidul metacirilic și acidul maleic sau chiar prin copolimerizarea în amestec a acestor acizi cu stirenul.

Aceste rășini se deosebesc fundamental de tananții sintetici propriu ziși, prin faptul că le lipsește ca element constitutiv grupa tanantă activă hidroxilică, solubilitatea în apă datorîndu-se aglomerării grupelor hidrofile carboxilice în moleculă. Ele reprezintă astfel o nouă grupă tanantă de tipul poliacizilor organici, cu acțiune asemănătoare cu a poliacizilor anorganici întrebuințați pentru scopuri tanante de tipul acizilor polifosforici, respectiv hexametafosfat, acizii polisilicici, acizii politungstenici, respectiv molibdenici sau a hetero-poliacizilor de tipul acizilor complecși fosfor-tungsten-molebdinici.

Se poate da ca exemplu de tăbăcire cu un astfel de produs copolimerul stirenului cu anhidrida acidului maleic [17] parțial neutralizat, care are aspectul unui lichid vîscos și prezintă utmăroarele caracteristici :

— Conținut în extract uscat	25%
— Conținut în cenușă	4,3%
— *pH* ...	4,8

Procesul de tăbăcire cu acest copolimer se desfășoară în trei etape principale :

a) adsorbția copolimerului

b) acidulare

c) fixare cu o sare minerală (de aluminiu, zirconiu sau crom).

Dacă pielea se tratează numai cu rășină, practic tăbăcirea nu poate avea loc. Copolimerul fixat pe colagen poate fi ușor îndepărtat prin hidroliză.

Dacă pielea este pretratată cu sulfat de aluminiu și după aceea cu copolimerul strirenului cu anhidrida maleică, ea devine rezistentă la acțiunea apei.

Din punct de vedere teoretic, această tăbăcire prezintă o situație paradoxală ; două produse aplicate separat formează fiecare în parte cu pielea compuși care se hidrolizează foarte ușor, iar aplicate succesiv o fac rezistentă la acțiunea apei [2] (*Iozefa Manka*).

Capacitatea tanantă mică a sărurilor de aluminiu se poate explica printr-o tendință redusă de formare de complecși. În schimb, copolimerul stirenomaleic acționează ca un acid organic cu capacitate mare de formare de complecși ; cationul aluminiu din complex se leagă cu colagenul pe o de parte, prin intermediul radicalului acid conținut în complex, și pe de altă parte prin intermediul copolimerului. Această legătură dublă mărește temperatura de contracție.

Pielea tăbăcită cu copolimerul stirenomaelic este foarte elastică, de un alb perfect și poate fi ușor vopsită.

Bibliografie

[1] *Saint Priest* : Revue Technique des Industries du Cuir, 1949
[2] *Josef Manka* : Prezglad Skorsaniy, nr. 4—5,1945
[3] *Batzer H* : Makromoleculare Chemie 7, 320, 1952
[4] *Gavăt* I., *Costescu* D. : Produși macromoleculari, 1954, Editura Tehnică
[5] *Winhein A. H* și *Doherty E. E.* : I.A.L.C.A., 1950
[6] *Sather Ft.* : Deutsche Schuh und Leder Zeitschrift, 1953 nr. 10
[7] *Staudinger* H. : Makromolekulare Chemie 1955.
[8] *Mickley A.* : Das Leder, nr. 4, 1955.
[9] *Mickley A.* : Das Leder nr. 12, 1953.
[10] *Kuntzel A.* și *Quendt E.* : Das Leder nr. 4, 1955
[11] *Dawson W. D.* : Revue Technique des Industries du Cuir, 1954.
[12] *Rochler* și *Kilduff I. J.* : I.A.L.C.A. 3—151—170, 1949.
[13] *Dickinson T.A.* : Leather and Shoes 1951/12.
[14] *Dichinson T. A.* : Leather and Shoes 1954/I/CXXVII
[15] *Ionescu A.* : Revista de Chimie ASIT nr. 11/1955
[16] *Oehler R., Dahl S. Kilduff T.* : I.A.L.C.A. 9/1952 XLVII 642—660
[17] *Granell M.* : Bol. Asoc. Quimica Espan Cuer, iunie, 1950.

PREPARAREA UNUI CATIONIT (DEDURIZANT) DIN COCSUL DE PETROL

Prof. dr. ing. M. ZAPAN și asist. chim. ELVIRA VRĂBIESCU

Consumul mare de produse chimice cum sînt : carbonatul de sodiu, hidroxidul de sodiu, fosfatul trisodic etc, necesare dedurizării apelor, poate fi complet suprimat prin folosirea ca dedurizanți a materialelor cu proprietăți de schimbători de cationi (cationiți). Aceștia îngrijiți prin regenerare, asigură timp îndelungat o dedurizare a apelor, pînă la 0° duritate.

Cei mai eficace cationiți sînt rășinile sintetice (fenolice, stirenice etc), dar producția lor este încă la un preț de cost ridicat, iar fabricarea lor la noi în țară este încă începătoare.

Foarte aproape de acești cationiți sînt *cărbunii sulfonați* (de tipul „Wofatit", „Amberlit", etc.) obținuți prin sulfonarea unor cărbuni de pămînt, cu conținut mic de cenușă, aglutinați și cocsificați.

Gradul înalt de disociere a grupei sulfonice din cărbunele sulfonat, permite desfășurarea procesului de schimb de cationi.

Noi am încercat prepararea de cationiți folosind ca materie primă *cocsul de petrol* și nu cărbuni fosili.

Numeroasele încercări pe care le-am executat ne-au condus la fixarea procesului tehnologic de fabricație și a regenerării periodice de care are nevoie cationitul pentru bună funcționare. La cationiții regenerați cu NaCl, schimbul cationilor de Ca^{2+} și Mg^{2+} conținuți în apă dură, se produce în modul următor :

$$2\,Na^+\,R^- + Ca^{2+} \rightleftarrows Ca^{2+}R_2^- + 2\,Na^+$$

$$2\,Na^+\,R^- + Mg^{2+} \rightleftarrows Mg^{2+}R_2 + 2\,Na^+$$

(în care anionul R^- reprezintă complexul masei cationice, insolubil în apă).

La cationiții regenerați cu soluție de H_2SO_4 reducerea durității apei este datorită proprietății cationului H^+ de a se schimba cu cationi de Ca^{2+} și Mg^{2+} :

$$2\,H^+\,R^- + Ca^{2+} \rightleftarrows Ca^{2+}\,R_2^- + 2\,H^+$$

$$2\,H^+\,R^- + Mg^{2+} \rightleftarrows Mg^{2+}\,R_2^- + 2\,H^+$$

Dedurizarea apei cu mase cationice de H^+ a fost propusă pentru prima dată în 1933 de către Institutul Termotehnic Unional din U.R.S.S.

Posibilitatea absorbției ionilor din soluțiile de electroliți, cum și separarea amestecurilor lor, sînt procese care stau la baza „absorbției cu schimb de ioni" și a „cromatografiei cu schimb de ioni".

Probele de funcționare a dedurizantului preparat de noi, numit „(VZ5)", au fost făcute în paralel cu „sulfocarbonul" sovietic de calitatea I-a, folosit la o instalație modernă de dedurizare a apei a unei întreprinderi din țară.

Tehnologia fabricației

Cocsul de petrol se macină și se alege prin site duble în limitele de dimensiuni 0,3—2,0 mm.

În rezervoare închise, antiacide, cu capace prevăzute cu conducte pentru evacuarea gazelor, se introduce H_2SO_4 concentrat, care conține și 20% SO_3.

Peste acid se aruncă granulele de cocs, mărunțite la dimensiunile arătate, în proporție de greutate de 1 parte cocs și 5 părți acid sulfuric fumans. Masa întreagă trebuie amestecată, dar lent, pentru a nu sfărîma granulele de cocs. Folosirea unui acid sulfuric de o concentrație inferioară, duce la obținerea unui cationit cu o capacitate de schimb mai mică.

În scurt timp după tratarea cu acid sulfuric, granulele de cocs se umflă și ocupă cam trei volume față de cel inițial, absorbind o mare parte din acidul sulfuric. Temperatura se ridică pînă la circa 90°C.

La tratarea unor cantități mai mari de cocs este necesar și un sistem de răcire a vasului de sulfonare, pentru că temperatura se poate ridica la 130 . . . 140°C.

După trei ore de contact cu acid sulfuric (timp găsit de noi ca cel mai favorabil sulfonării cocsului), se procedează la spălarea sulfococsului cu apă.

Pentru a evita reacții brusce provocate de apă în porii granulelor, ceea ce ar duce la fărămițarea lor, spălarea trebuie începută cu acid sulfuric concentrat (circa 90%) și trecut treptat la concentrații mai mici : 60%, 30% etc. și în urmă cu apă distilată (sau apă de condens), pînă cînd apa de spălare nu mai este acidă.

După spălare, sulfococsul se întinde pe suprafețe mari, la aer, pentru uscare. Din 10 kg cocs rezultă circa 14 kg sulfococs.

Uscat, el este din nou trecut prin site pentru a i se îndepărta praful format în timpul sulfonării. În felul acesta este gata de întrebuințare.

Măsurători experimentale

Caracteristicile sulfococsului, în comparație cu sulfocarbonul sînt următoarele :

Constante	Sulfocarbon sovietic	Sulfococs VZ5
Greutate specifică	0,62	0,45
Coeficientul de umflare %	1,17	1,37
Mărimea granulelor mm	0,3—2,0	0,3—2,0

În mod obișnuit, sulfocarbonul se încarcă în cazane în straturi de 1—2,5 m, peste care apa de dedurizat este trecută sub presiune de 4—5 at.

În încercările noastre de laborator, apa a curs liber, cu un debit de 3—5 l/h peste sulfococsul pus în tuburi de sticlă de $d = 3{,}2$ cm, în straturi ce variau între 30—60 cm, după cantitățile folosite.

Ne avînd posibilitatea de a trece apa sub presiune, sulfococsul a fost trecut prin site pentru a fi separat de praf (care prin depunere printre granule, încetinește mult trecerea apei, sau chiar oprește). Praful de sulfococs are însă o capacitate de schimb de ioni mai mare decît a granulelor de 0,3—2,0 mm și în practica industrială, unde se poate trece apa cu presiune, el mărește calitatea de absorbant al dedurizantului.

În tabela 1 se arată comportarea, ca „dedurizant" a sulfococsului VZ5, în paralel cu sulfocarbonul sovietic, ambele la prima lor întrebuințare.

Tabela 1

Dedurizarea apei de București (8,70—9,09 ° H)

Apă dură l	100g sulfocarbon sovietic			100 g sulfococs VZ5		
	acid °H	alcalin °H	duritate °H	acid °H	alcalin °H	duritate °H
5,5	2,45	—	0	2,21	—	0
15,5	1,96	—	0	2,21	—	0
22,0	1,48	—	0	2,21	—	0
26,0	0,90	—	0	1,70	—	0
29,0	0,35	—	0	0,65	—	0
32,5	—	0,29	0,28	—	0,59	0
37,5	—	3,84	1,52	—	6,95	0,87
40,0	—	4,00	1,68	—	7,68	1,58

În tot timpul curgerii apei peste acești dedurizanți, s-au determinat : duritatea, în grade germane (°H), aciditatea și alcalinitatea, transformate în grade de duritate. Cifrele date reprezintă media a mai multor încercări de dedurizare.

Din rezultatele obținute se constată că sulfococsul preparat de noi are aproximativ aceeași capacitate de schimb ca și sulfocarbonul sovietic, cu mica deosebire că aproape de epuizare, apa dedurizată cu sulfococs iese mai alcalină decît după tratarea cu sulfocarbon. În fig. 1 se poate observa identitatea de activitate a celor doi dedurizanți.

Regenerarea dedurizantului a fost urmărită în mai multe condiții. Prima a fost executată prin spălarea timp de 15 minute a sulfococsului

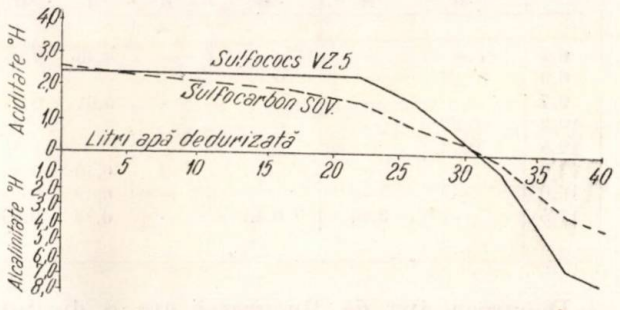


Fig. 1. Diagrama de funcționare a sulfocarbonului și a sulfococsului.

cu soluție de 1,5% H_2SO_4 urmată de spălare cu apă distilată și apoi spălare 15 minute cu soluție 10% NaCl. Aceste operații au devenit clasice și concentrația soluțiilor cît și timpul de spălare sînt optime pentru cărbuni sulfonați.

Cationiții spălați de ionii Ca^{2+} și Mg^{2+} sînt încărcați cu cationi de schimb Na^+ și H^+, deci în stare să reducă din nou duritatea apei.

Tabela 2

Dedurizarea apei de București (8,70—9,09°H) **cu dedurizanți regenerați :**

Apă dură l	100 g sulfocarbon sovietic regenerat			100g sulfococs VZ5 regenerat		
	acid °H	alcalin °H	duritate °H	acid °H	alcalin °H	duritate °H
10,5	—	0,29	0	—	6,95	0
21,0	—	3,84	0	—	7,69	0
31,5	—	4,73	0	—	7,69	0
38,5	—	4,73	0	—	7,69	0,13
40,0	—	4,73	0,43	—	7,69	0,87

Este de notat același paralelism al capacității de schimb al sulfococsului față de sulfocarbon, producînd numai o alcalinitate ceva mai ridicată a apei dedurizate.

După o a doua regenerare în aceleași condiții ca și prima, ambii dedurizanți s-au folosit pentru tratarea unei ape foarte dure, cu 20,54°H, pregătită în mod special. În tabela 3 sînt arătate rezultatele obținute la dedurizarea acestei ape.

Și de această dată, sulfococsul arată aceeași capacitate de schimb ca și sulfocarbonul. Este interesant de observat alcalinitatea mai scăzută pe care o capătă apa fostă foarte dură, după dedurizarea cu sulfococs, în comparație cu apa de București (sulfocarbonul nu imprimă alcalinitate apei foarte dure decît către sfîrșitul activității de dedurizare).

Tabela 3

Dedurizarea unei ape foarte dure (20,54°H) **cu dedurizanți regenerați**

Apă foarte dură: l	100 g sulfocarbon sovietic regenerat			100 g sulfococs VZ5 regenerat		
	acid °H	alcalin °H	duritate °H	acid °H	alcalin °H	duritate °H
6,4	—	—	—	—	4,43	0
6,9	0,27	—	0			
9,7	—	—		—	5,61	0
10,2	0,27	—	0			
12,5	0,14	—	0			
14,0	—	—		—	6,49	0
16,0	—	—		—	6,49	0
17,5	—	3,84	0,43	—	6,78	0,53

Deoarece apa de București are o duritate temporară destul de mare $d = 8{,}704$ °H, s-a încercat regenerarea dedurizanților numai cu soluție 1,5 % H_2SO_4. Tratarea sulfocarbonului și sulfococsului a durat 15 minute, prin curent continuu și apoi spălare cu apă distilată.

Rezultatele dedurizării apei de București cu dedurizanți regenerați numai cu soluție diluată de acid sulfuric sînt arătate în tabela 4.

Tabela 4

Dedurizarea apei de București (8,70—9,09°H) **cu dedurizanți regenerați cu soluție** 1,5% H_2SO_4

Apă dură l	100 g sulfocarbon sovietic regenerat			100 g sulfococs VZ5 regenerat		
	acid	alcalin	duritate	acid	alcalin	duritate
1,5	2,24	—	0	1,10	—	0
8,0	1,96	—	0			
0,9				0,90	—	0
18,5	1,96	—	0	0,80	—	0
27,5	1,68	—	0			
30,0				—	6,95	0
39,0				—	7,08	0,43
40,0	—	2,27	0,43			

Aceste rezultate arată că sulfococsul se regenerează bine și numai pentru schimbul de ioni H^+, și că pentru apele cu duritate temporară mare, nu este necesară regenerarea cu NaCl.

Concluzii

1. *Cocsul de petrol este un valoros material pentru fabricarea de cationiți.*

2. Sulfococsul „VZ5" preparat de noi este un cationit cu o capacitate de schimb aproximativ aceeași cu a sulfocarbonului sovietic de calitatea I-a. După probele făcute el are o putere de absorbție de 1,20 echiv. mg/g față de 1,22 echiv. mg/g a sulfocarbonului.

3. Materia primă intră în prețul de cost al sulfococsului VZ5, cu 4,59 lei/kg. Trebuie observat că diferitele soluții de acid sulfuric folosite pentru spălare, se pot face din acidul care rămîne după operația de sulfonare.

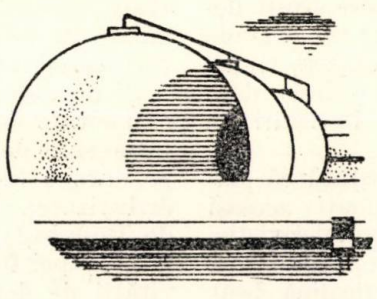
4. Operația de regenerare a sulfococsului VZ5 fiind simple și folosind soluții foarte diluate, fie de H_2SO_4 (1,5%), fie de NaCl (10%), ele nu ridică sensibil prețul dedurizării.

5. *Prin folosirea sulfococsului romînesc „VZ5", nu mai este necesar importul de alți cationiți și nici de alte produse chimice pentru dedurizarea apelor.* Vechile instalații cu săruri de sodiu pot fi ușor adaptate pentru sulfococs.

6. Cum durata de funcționare a sulfocărbunilor este cunoscută ca foarte lungă, cu o uzură numai de circa 5%/an, ne îndreptățește propunerea de folosire generală a sulfococsului, care probabil va avea aceeași lungă durată de funcționare.

Bibliografie

[1] *Skrob M.S.*: Pregătirea apei, Edit. Energ. de Stat, 1954.
[2] *Trostionskaia E. B.* și colaboratori: Rășini schimbătoare de cationi și rășini schimbătoare de electroni. Analele Romîno-Sovietice nr. 4, 1955
[3] *Volfcovivi S. I. și colaboratori*: Tehnologie chimică generală, Editura Tehnică, 1955
[4] *Ionescu T. prof.*: Curs de tehnologie chimică, Lito. Inst. Politehnic, 1955.
[5] *Cassidy H. G.*: Technique of organic chemistry, vol. V, Adsorption and chromatography, New-York 1954.



O CONTRIBUȚIE LA METODA DE ANALIZĂ FLAMEN-FOTOMETRICĂ

Dr. GH. PAVLOVSCHII și *E. GRUIA*

Posibilitatea de a cerceta desfășurarea unei reacțiuni chimice prin înregistrarea schimbărilor în condițiile energetice ale electronului cu ajutorul flamen-fotometrului, oferă perspective noi pentru dezvoltarea tehnicii analitice.

Această dezvoltare va fi asigurată dacă înregistrările aparatului vor fi încadrate într-o interpretare teoretică în care se va oglindi fidel variația numărului de atom emițător, adică variația numărului de electroni de valență și intensitatea cîmpului electromagnetic.

Aceasta este necesar pentru că folosirea unui flamen-fotometru în diferite determinări analitice a potasiului, sodiului sau calciului, pe baza unei curbe de etalonare, neglijînd influența atomilor însoțitori, nu poate garanta exactitatea rezultatelor analizei. Prezența diferitelor săruri în soluția analizată poate provoca schimbări mari în condițiile de pulverizare, de excitare și de emisie a electronului de valență. În consecință indicațiile galvanometrului nu vor corespunde cu indicațiile fixate pe curba de etalonare, stabilită pentru anumite cantități de atomi emițători, aflate în soluție.

Pentru interpretarea rezultatelor obținute cu flamen-fotometrul este necesar să cunoaștem relația ce există între variația numărului de atomi (ΔN) și variația intensității cîmpului electromagnetic (ΔE). Această corelație este dată în noua lege a emisiei spectrale, care poate fi formulată în felul următor: creșterea intensității emisiei spectrale cu creșterea numărului de atomi emițători, este proporțională cu energia de excitare rămasă disponibilă. Regularitatea formulată se încadrează în ecuația:

$$\frac{dE}{dN} = K.(G - E)$$

După integrare, această ecuație poate fi scrisă în felul următor:

$$E/G = 1 - K^N \text{ (I) sau } E = G(1 + K + K^2 + K^3 + K^4 + K^5 + \ldots + K^{N-1})(1 - K).$$

Această interpretare a fenomenului ne arată că fiecare creștere cu o unitate a cantității N de atomi (exprimată în unități de măsură oarecare) provoacă o creștere a intensității emisiei de la E_1 la E_2. Creșterea cu două unități (de aceeași măsură) a cantității de atomi, provoacă o creștere a intensității emisiei de la E_2 la E_3. Interpretarea teoretică ne spune că raportul între valorile $(E_2 - E_1) : (E_3 - E_2)$ este o constantă caracteristică.

Pe baza acestui raționament putem calcula cantitatea de atomi aflată într-o soluție oarecare și în prezența atomilor străini, care influențează condițiile energetice ale atomului emițător. Se procedează în felul următor: Din soluția de analizat se pipetează cîte 25 ml în trei pahare erlenmayer și se adaugă în primul pahar 5 ml de apă, în al doilea pahar se adaugă 5 ml soluție, în care se află dizolvată o cantitate de atomi cercetați, ce nu depășește prea mult cantitatea de acești atomi aflată în 25 ml de soluție de analizat. În al treilea pahar se adaugă 5 ml de soluție cu cantitatea dublă de atomi, față de cantitatea adăugată în al doilea pahar. Aceste trei soluții se analizează cu flamen-fotometrul, înregistrînd indicațiile respective ale galvanometrului. Se obțin trei valori: E_1, E_2 și E_3, din care se calculează cantitatea de atomi din primul pahar, cu ajutorul formulelor:

II $$\frac{E_3 - E_2}{E_2 - E_1} = K;$$

III $$\frac{\frac{E_1}{E_2 - E_1} \cdot D}{K} = N$$

În aceste formule D reprezintă cantitatea de atomi adăugată în al doilea pahar; N reprezintă cantitatea de atomi în 25 ml de soluție analizată.

Exemplu: S-au adăugat în paharul al doilea 20 mg de potasiu, iar în al treilea pahar s-au adăugat 40 mg de potasiu.

Citirile galvanometrului au fost: $E_1 - 170$, $E_2 - 331$, $E_3 - 455$.

Introducînd valorile obținute în formula II și III se obține:

II $$\frac{455 - 331}{331 - 170} = \frac{124}{161} = 0{,}77$$

III $$\frac{\frac{170 \cdot 20}{331 - 170}}{0{,}77} = \frac{170}{209} \cdot 20 = 16{,}2.$$

În realitate în cei 25 ml de soluție din primul pahar au fost 16,1 mg de potasiu.

În felul acesta se rezolvă o problemă, care fără interpretarea corectă teoretică nu poate fi soluționată.

Pentru a justifica aplicabilitatea formulei II și III urmărim experimental fenomenul de creștere a intensității emisiei cu creșterea dozelor

de atomi emițători adăugate în soluția analizată. Acest fenomen se înregistrează de fiecare dată cînd se procedează la întocmirea curbei de etalonare pentru mediile cunoscute, cînd curba de etalonare rămîne valabilă, adică cînd condițiile de emisie a atomului în soluția de analizat rămîn identice cu condițiile din soluțiile de etalonare. În aceste cazuri se obține o serie de valori care reprezintă variația indicațiunilor galvanometrului (E) cu variația numărului de atomi (N) în soluție. În tabela 1 este prezentată una din aceste serii, obținută pentru doze crescînde de potasiu în prezența cantităților mici de acid sulfuric.

Tabela 1

N	E	ΔE	N	E	ΔE	N	E	ΔE
10	115		60	495	55	110	677	27
20	215	100	70	543	48	120	700	23
30	301	86	80	584	41	130	720	20
40	375	74	90	619	35	140	737	17
50	440	65	100	650	31	150	751	14
						160	764	13

Cercetînd această serie de cifre constatăm că valorile E cresc cu creșterea valorilor N în așa fel, că această creștere reprezintă o serie geometrică: 115, 100, 86, 74, 65, 55 etc.

Aflînd parametre caracteristice pentru această serie geometrică, putem restabili întreaga serie și pentru cazuri cînd nu cunoaștem începutul ei. Pentru aceasta este necesar să cunoaștem cel puțin trei citiri ale galvanometrului, care corespund variației numărului de atomi emițători, adăugați în soluția analizată. În acest caz ne aflăm în fața unei serii de cifre care sînt legate în următoarea relație:

geometrice din valorile E_1, E_2 și E_3, folosind formulele matematice obișnuite.

Valoarea S_{lim} se află cu ajutorul formulei:

$$S_{lim} = E_1 + \frac{E_2}{1 - \frac{E_3 - E_2}{E_2 - E_1}}.$$

Valoarea K se calculează cu ajutorul formulei:

$$\frac{E_3 - E_2}{E_2 - E_1} = K^b; \quad \log K = 1/b \log \frac{E_3 - E_2}{E_2 - E_1}.$$

Valoarea a se calculează cu ajutorul formulei:

$$S_{lim} = \frac{a}{1 - K}.$$

Valoare x — numărul de unități de măsură în care se exprimă cantitatea de atomi în soluția analizată, se calculează cu ajutorul formulei:

$$E_x = \frac{a\,(1 - K^{x-1})}{1 - K}; \quad \frac{E_x}{S_{lim}} = 1 - K^{x-1} \qquad (I)$$

După cum se vede, valoarea x se calculează cu ajutorul formulei de bază, care interpretează fenomenul de emisie spectrală [1].

Acest calcul poate fi simplificat foarte mult dacă dozele de atomi adăugate în baloanele II și III vor fi potrivite în așa fel că valoarea E_2 va fi egală aproximativ cu valoarea E_1 dublată.

Pentru aceste valori E_1, E_2 și E_3 după cum s-a arătat mai sus, se aplică foarte bine formulele II și III, cu ajutorul cărora se calculează cantitățile de atomi în soluția analizată.

$$a + aK + aK^2 + aK^3 + aK^4 + \ldots aK^{x-1} + aK^x + aK^{x+1} + aK^{x+2} \ldots aK^{x+b-1} + aK^{x+b} + \ldots aK^{x+2b-1}$$

E_1

E_2

E_3

Între aceste valori se găsește și valoarea E_x (E_1) adică citirile corespunzătoare soluției de analizat necunoscute.

Pentru a afla valoarea x numărul de doze de atomi din soluția de analizat, trebuie să calculăm parametri caracteristici acestei serii

Bibliografie:

[1] *Pavlovschii Gh.*: O contribuție la interpretarea fenomenului de emisie spectrală, Revista de Chimie, nr. 5, 1955.

[2] *Pavlovschii Gh*: Cercetarea electronometrică a complexului Al-P_2O_5-Ca, Revista de Chimie, nr. 5, 1956.

În luna octombrie a.c. a avut loc la Amsterdam un colocviu privind puritatea substanțelor determinată cu ajutorul punctelor de solidificare.

METODĂ PENTRU STABILIREA CONCENTRAȚIEI DE ZINC IN SOLUȚIILE DE LA EXTRAGEREA ELECTROLITICĂ A ZINCULUI

Ing. MARIA SCUMPU și *ing. M. FRUCHTER*

În Revista de Chimie nr. 3/1956 s-a arătat posibilitatea înlocuirii metodei analitice chimice prin determinări de densitate în cazul soluțiilor cu mai mulți electroliți care au un singur conponent necunoscut și la care nu se poate aplica formula :

$$d_{am} = d_1 \frac{C_1}{\Sigma C_1} + d_2 \frac{C_2}{\Sigma C_2} \ldots d_n \frac{C_n}{\Sigma C_n} \qquad (1)$$

în care :

C_1, $C_2 \ldots C_n$ este concentrația substanțelor în soluție

d_1, $d_2, \ldots d_n$ — densitatea substanțelor la concentrația $\Sigma C_1 = C_1 + C_2 + \ldots C_n$

d_{am} — densitatea amestecului.

În articolul indicat s-a arătat că formula (1) nu poate fi aplicată decît în cazul soluțiilor diluate (care au coeficientul de „activitate" apropiat de 1.

Cum în multe cazuri în industrie, soluțiile au concentrații ridicate, erorile ce s-ar produce prin aplicarea formulei (1) ar fi prea mari pentru a putea fi utilizată curent.

De aceea s-a recurs la o formulă empirică cu constante determinate pe cale experimentală, care poate fi folosită în cazul electrolitului de la rafinarea electrolitică a cuprului.

Stabilirea concentrației de zinc în soluțiile de la electroliza zincului se bazează pe același principiu.

Se știe că în cazul extragerii electrolitice a zincului, controlul asupra conținutului în zinc a electrolitului este necesar, el trebuind să fie făcut din oră în oră și la fiecare celulă în parte. În funcție de conținutul în zinc și în acid a electrolitului, se reglează pentru fiecare celulă alimentarea cu soluție proaspătă. O justă alimentare asigură un randament de curent ridicat, mărind astfel productivitatea instalației. Se obține în același timp un zinc de bună calitate, care va da un randament de metal ridicat, la topire.

Pe de altă parte este de mare importanță un control cît mai rapid în secția de solubilizare la prepararea soluției de sulfat de zinc ce merge la purificare (leșierea neutră). Prin acest control se asigură o concentrație suficientă în zinc a soluției neutre ceea ce duce la o bună desfășurare a operației de electroliză. Astfel, concentrația în zinc a soluției neutre trebuie să se mențină constantă și să nu coboare sub 110 — 115 g Zn/l.

Sub această limită, încep să se manifeste și mai puternic impuritățile existente în soluție, ceea ce duce la formarea de depozite electrolitice de proastă calitate, micșorîndu-se randamentul de curent.

De asemenea, este important să se cunoască concentrația în zinc a soluției care vine la leșierea neutră. Numai asigurînd o concentrație destul de ridicată, se va putea extrage o cantitate mare de zinc din fiecare m^3 de soluție, ceea ce va permite să se mărească productivitatea secției de solubilizare.

Pentru a elimina și aici metoda analizei chimice care nu este simplă și durează mult, ceea ce întîrzie operația, propunem metoda stabilirii concentrației în zinc a unei soluții prin determinarea densității la o anumită temperatură și a acidității prin titrarea directă.

Soluțiile din căzile de electroliză conțin zinc ca sulfat de zinc, aciditatea liberă — acid sulfuric și mangan ca sulfat de mangan, iar soluțiile acide ce urmează a fi neutralizate mai conțin și puțin fier, ca sulfat de fier.

Conținutul de mangan variind foarte puțin în timpul funcționării instalației de electroliză, poate fi analizat periodic (odată pe lună), iar valoarea lui socotită constantă o perioadă mare de timp.

Deoarece conținutul în fier este mic, el poate fi neglijat neavînd o influență hotărîtoare. Pentru măsurători mai exacte, în cazul cînd fierul este prezent în cantități mai mari, (peste 1 g/l) se poate socoti că are aceeași comportare ca zincul și deci pentru aflarea concentrației reale în zinc, va trebui să se scadă din valoarea aflată pentru zinc, concentrația în fier.

Variabilele care au fost luate în considerare în determinarea formulei empirice sînt :

— concentrația în H_2SO_4, Zn, Mn, exprimată în g/l și

— temperatura soluției la care se face determinarea exprimată în °C.

S-au făcut determinări experimentale măsurînd-se densitățile soluțiilor cu conținut variabil de acid sulfuric, sulfat de zinc, sulfat de mangan, la diferite temperaturi.

Componenții electrolitului s-au variat în limite destul de largi, și anume : H_2SO_4 între 70—100 g/l, $ZnSO_4$ între 50—120 g Zn/l, $MnSO_4$ între 1—3 g Mn/l, temperatura de lucru fiind între 20...50°C.

Determinările executate la 20°C asupra unor soluții cu conținut variabil de sulfat de zinc au arătat că curba densității în funcție de concentrația în zinc este o dreaptă.

Introducînd în soluțiile de mai sus acid sulfuric, sulfat de magnan sau schimbînd temperatura de determinare a densității, curbele obținute sînt drepte paralele cu prima, avînd ordonate la origină, valoarea cărora depinde de concentrația în acid sulfuric, mangan sau de temperatură.

În cazul cînd se iau ca unități de măsură concentrațiile exprimate în grame de zinc, acid sulfuric sau mangan la litru, iar temperatura în grade Celsius, valorile constantelor sînt :

$$D = 0{,}00212\ (Zn) + (1{,}0129 + A').$$

De aici

$$(Zn) = \frac{D - (1{,}0129 + A')}{0{,}00212} = \frac{D}{0{,}00212} - (477{,}8 + A)$$

în care :

(Zn) este concentrația exprimată în g Zn/l

D — densitatea soluției măsurată la 20°C

$A = \frac{A'}{0{,}00212}$, constantă care depinde de concentrația în acid sulfuric, mangan și temperatură și anume :

Pentru fiecare gram de H_2SO_4/l și g Mn! se adaugă 0,283 respectiv 1,415 unități și se scad cîte 0,188 unități pentru fiecare grad de temperatură peste 20°C.

Aceste valori introducîndu-se în formulă în locul constantei A, se obține formula generală pentru determinarea concentrației de zinc :

$$(Zn) = \frac{D}{0{,}00212} - [477{,}8 + 0{,}283\ (H_2SO_4) + 1{,}415\ (Mn) - 0{,}188\ (t - 20)] \qquad (2)$$

în care :

(H_2SO_4), (Mn) sînt concentrațiile respective exprimate în g/l iar t = temperatura de determinare a densității exprimată în °C.

Eroarea între valorile obținute prin utilizarea formulei și cele determinate experimental nu depășește 5% Zn.

Pentru aplicarea formulei în cazurile practice se procedează în modul următor :

Se titrează în proba de electrolit aciditatea exprimată în g H_2SO_4/l și se determină densitatea D la temperatura t. Pentru concentrația în mangan se ia valoarea determinată prin analize lunare. Toate aceste valori se introduc în formula (2).

În cazul cînd determinările se fac asupra soluțiilor acide, înainte de neutralizare, trebuie avut în vedere ca soluția să fie limpede, să nu curpindă suspensii sau alți ioni străini în cantități importante.

Lucrarea a fost executată în Laboratorul de Electrometalurgie ICEPROM.

*

La Utrecht a avut loc o expoziție între 9 și 17 octombrie 1956, organizată de Vochema. Cu acest prilej s-au expus mașini și utilaje din industria chimică și farmaceutică.

*

În perioada 30 mai — 6 iunie 1959 va avea loc la New York al V-lea Congres Mondial de petrol.

DOZAREA GRAVIMETRICĂ A CERIULUI ŞI TORIULUI ÎN MINEREURI

Dr. SANDA LUPAN

Ceriul şi toriul sînt două elemente cu multiple întrebuinţări în special ca adaosuri la diferite aliaje, cărora le îmbunătăţesc calităţile fizice. De asemenea, în industria corpurilor de iluminat (lămpi Auer, aliaje pyroforice, filamente pentru anumite lămpi). În amestec cu oxid de titan, oxidul de ceriu serveşte ca dielectric în aparatele electronice, etc.

Ambele aceste elemente se găsesc, însoţite de alte elemente rare, în monazite, sub formă de fosfaţi : (Ce, Nd, Pr, La) PO_4 + Th_3 (PO_4). În afară de monazite ceriul se mai poate găsi sub formă de silicat în cerit : H_3(Ca. Fe) (Ce. La. Di)$_3$ Si_3 O_{13} sau în ortit sau allanit : H(Ca. Fe)$_2$. (Al. Ce)$_3SiO_{13}$ Toriul se mai poate găsi sub formă de thorit ($ThSiO_4$) sau împreună cu uraniul în thorianit : $(Th,U)O_2$.

Datorită importanţei tot mai mari pe care o capătă elementele rare s-a pus problema dozării şi acestor elemente în minereuri.

În vederea cercetării prezenţei acestor elemente în minereuri, noi am căutat să stabilim condiţiile optime de dezagregare a unor minereuri ce conţineau ceriu şi toriu, ca şi condiţiile pentru precipitarea şi separarea acestor două elemente între ele.

Mai toate metodele citate în literatură [1,2] se referă la dozarea ceriului şi a toriului în monazite, care se dezagregă de obiceiu prin tratare cu acizi : acid azotic şi percloric, sau acid sulfuric. În cazul obţinerii de sulfaţi, aceştia se dizolvă în urmă prin diluare cu apă răcită cu ghiaţă. În cursul analizei se pun două probleme principale :

1. — Separarea ceriului şi a toriului de celelalte elemente însoţitoare în minereuri, şi

2. — Separarea ulterioară a toriului de ceriu.

1. — Pentru separarea toriului şi a elementelor din grupa ceriului de alte elemente, metoda cea mai des citată şi care permite o bună separare a toriului şi a ceriului de o serie de elemente ca fier, aluminiu, magneziu, fosfor, zircon, titan, este metoda de precipitare a primelor două elemente sub formă de oxalaţi.

Tot această metodă am aplicat-o şi noi la minereurile noastre, după ce în prealabil am studiat pe probe cunoscute condiţiile optime de precipitare precum şi factorii care ar putea duce la erori în determinare.

2. — Pentru separarea toriului de ceriu două metode sînt mai des citate şi anume precipitarea toriului cu tiosulfat sau precipitarea lui ca iodat de toriu în soluţie puternic acidă. Ceriul tetravalent dă şi el cu iodatul de potasiu un precipitat, greu solubil în acizi. Precipitatul format cu ceriul trivalent este în schimb solubil în acid azotic. Pentru o bună separare a toriului de ceriu, va trebui deci ca tot ceriul să se găsească în forma trivalentă. Noi am utilizat această din urmă metodă, care prezintă unele avantaje faţă de metoda cu tiosulfat, care este mai greoaie. În adevăr această din urmă metodă necesită mai multe separări şi are dezavantajul că separarea concomitentă de sulf îngreunează dozarea micilor cantităţi de toriu.

În literatură, mai sînt citate, în afară de aceste două metode şi alte metode de separare a toriului de ceriu, care utilizează însă în cea mai mare parte reactivi organici.

În lipsa reactivilor necesari nu am putut încerca însă aceste metode, cu excepţia celei care utilizează acid cinamic [3]. Rezultatele obţinute cu această metodă nu au fost însă satisfăcătoare.

REZULTATELE EXPERIMENTALE

1. Separarea ceriului şi a toriului împreună, sub formă de oxalaţi

Soluţiile de concentraţie cunoscută utilizate :

Soluţie de nitrat de toriu, obţinută prin dizolvarea nitratului de toriu în apă, 1 cm^3 soluţie conţinea 1 mg ThO_2.

Soluţie de clorură de ceriu obţinută prin dizolvarea oxidului de ceriu prin fierbere cu acid clorhidric concentrat, în prezenţă de mici cantităţi de iodură de potasiu ; 1 cm^3 soluţie conţine 1 mg CeO_2.

Pentru stabilirea condiţiilor de precipitare a ceriului şi toriului ca oxalaţi, am studiat întîi precipitarea fiecărui element separat şi apoi precipitarea unui amestec în diferite proporţii din ambele elemente. În urmă am studiat şi influenţa prezenţei unor elemente străine, asupra precipitării oxalaţilor de ceriu şi de toriu.

Precipitarea cu acid oxalic a fost efectuată atît în prezenţa acidului clorhidric liber (3 cm^3/100 cm^3 soluţie) cît şi după neutralizarea soluţiei cu amoniac şi acidulare ulterioară cu acid oxalic, pînă la *pH* aproximativ egal cu 1.

Rezultatele obţinute au fost următoarele (tabela 1).

Precipitarea ceriului şi a toriului ca oxalaţi *Tabela 1*

Elementul	Acidul liber	mg oxid pus	mg oxid găsit	Observaţii
Ceriu	*) HCl	0,5	—	În prezenţă de HCl liber nu precipită
,,	,,	10,0	—	,, ,, ,, ,,
,,	**) $(COOH)_2$	0,5	0,5	Precipită numai după concentrarea soluţiei
,,	,,	1,0	1,8	,, ,, ,,
,,	,,	5,0	5,2	Precipitare normală
,,	,,	10,0	10,2	,, ,,
Toriu	$(COOH)_2$	0,5	—	Nu precipită nici prin concentrare
,,	,,	1,0	—	,, ,, ,, ,,
,,	,,	10,0	—	Nu precipită
,,	HCl	0,5	0,6	Precipită după concentrare
,,	,,	0,5	0,5	Precipită după concentrarea soluţiei
,,	,,	1,0	1,1	Precipită normal
,,	,,	5,0	5,2	,, ,,
,,	,,	5,0	5,2	Întîi în oxalic nu precip. şi apoi adăugat HCl şi precipită
,,	,,	10,0	9,5	Precipită normal
,,	,,	10,0	8,9	Întîi în oxalic, nu precip. apoi pus HCl
Ceriu+toriu	,,	0,5+0,5 1 mg	0,8	Coprecipitarea ceriului cu Th
,,	,,	5+5=10	10	,, ,, ,,
,,	$(COOH)_2$	0,5+0,5 1 mg	0,9	Coprecip. a Th cu Ce
,,	,,	5+5=10	10,2	,, ,, ,,

*) În prezenţa a 3 cm^3 HCl conc. în 100 cm^3 soluţie, apoi adăugat 2 g oxalic.

**) Pus 2 g acid oxalic, neutralizat cu NH_3 şi apoi acidulat cu cîteva cristale acid oxalic pînă la *p*H cca 1.

Din rezultatele obținute putem trage următoarele concluzii :

1. — Ceriul precipită cantitativ numai în soluție de acid oxalic, la *p*H aproximativ egal cu 1. Prezența acidului clorhidric liber împiedică precipitarea.

2. — Din contra, toriul precipită cantitativ cu acidul oxalic în prezența acidului clorhidric liber. În soluțiile în care precipitarea s-a făcut prin adaos de acid oxalic, după neutralizare cu amoniac (*p*H = 1), toriul nu precipită. În aceste condiții se formează oxalat de amoniu (cu amoniacul și acidul oxalic adăugat inițial în soluție) cu care toriul formează, la cald, combinații complexe stabile, solubile. Aceste combinații nu sînt descompuse probabil de acidul oxalic, dar sînt descompuse de acidul clorhidric, care provoacă precipitarea cantitativă a oxalatului de toriu.

3. — Cantitatea minimă care a putut fi dozată gravimetric ca oxalat, a fost pentru ambele elemente de 0,5 mg. Chiar pentru precipitarea acestei cantități soluția trebuie ținută mai multă vreme pe baia de nisip, pînă se concentrează la un volum de 20—30 cm^3. Se lasă apoi pînă a doua zi să se formeze precipitatul.

4. — În cazul prezenței ambelor elemente în soluție, ele se influențează reciproc și antrenează prin coprecipitare celălalt element. S-a obținut astfel precipitarea ceriului în soluție de acid clorhidric liber (antrenat de toriu), ca și precipitarea toriului în absența acidului clorhidric liber și în prezența oxalatului de amoniu.

Pentru precipitarea cantitativă cu acid oxalic, ceriul trebuie să se găsească sub forma trivalentă, ca sare ceroasă. Sărurile cerice dau cu acidul oxalic un precipitat solubil în exces de reactiv. Cu timpul, sărurile cerice se reduc pe seama acidului oxalic, însă precipitatul se formează greu, fără a reuși să avem o precipitare cantitativă. Pentru a fi siguri că tot ceriul se găsește sub forma trivalentă, se adaugă înainte de precipitare, în soluția acidă, apă oxigenată, care reduce sărurile cerice

$$2Ce^{4+} + H_2O_2 \rightarrow 2\ Ce^{3+} + 2H^+ + O_2$$

Nereducerea completă a sărurilor cerice se observă prin formare de precipitat de oxalat de ceriu în filtratul primului precipitat.

În tabela 2 dăm rezultatele obținute pentru același minereu cu ceriu, cînd precipitarea s-a făcut în absența apei oxigenate, deci fără reducerea completă a sărurilor cerice.

Tabela 2

Influența reducerii sărurilor cerice asupra precipitării ca oxalat

Incercarea nr.	H_2O_2 adăugat	$CeO_2 + ThO_2$% găsit
1	—	2,70
2	—	3,95
3	—	6,83
4	—	8,30
5	H_2O_2 pînă la reducerea sărurilor cerice	11,4

Se vede din aceste valori că dacă nu se ia precauția de a reduce sărurile cerice rezultatele obținute sînt complet eronate și nu concordă de fel între ele.

Influența altor elemente

În lucrarea de față am studiat în special influența calciului, a fierului și a aluminiului, care sînt prezenți în cantitate mai mare în minereurile cercetate. Alte elemente care ar putea precipita ca oxalați, cum sînt plumbul sau cuprul, nu dau precipitate în condițiile în care se face precipitarea ceriului și a toriului. Pentru separarea de mult fosfor, acidul oxalic trebuie să se adauge în soluția încă puternic acidă și apoi să se micșoreze cu atenție aciditatea pînă la *p*H = 1, fără a ajunge la punctul de neutralizare.

S-au putut separa astfel 0,1 g ceriu și toriu de cca 3 g P_2O_5. După o dublă precipitare ca oxalat, nu s-a mai găsit nici urmă de fosfor în precipitatul de oxalat de ceriu.

Calciul nu precipită ca oxalat în prezență de acid clorhidric liber. Prin micșorarea acidității însă oxalatul de calciu începe să precipite. În prezență de acid oxalic la *p*H = 1, calciul precipită și el ca oxalat. El va trebui separat ulterior prin calcinarea oxalaților impuri obținuți, dizolvarea oxizilor rezultați, în acid clorhidric și precipitarea hidroxizilor respectivi cu amoniac liber de bioxid de carbon.

S-au făcut încercări de precipitare a ceriului și toriului (0,1 g) în prezență de 1,5 g fosfat de calciu. Primul precipitat de oxalat de ceriu și toriu obținut, nu conținea fosfor, însă conținea calciu în cantitate mare. După curățirea precipitatului în modul arătat, s-a obținut un precipitat de oxalat de ceriu și toriu complet liber de calciu și fosfor.

Descompunerea oxalaților prin calcinare trebuie să se facă la o temperatură suficientă (cca 900°C) și pînă la greutate constantă, pentru ca să nu mai rămînă urme de oxalat sau de bioxid de carbon. Deși prin calcinarea la temperatură ridicată a oxizilor de ceriu și toriu, ei pot trece într-o formă mai greu solubilă în acizi, totuși acest lucru este necesar pentru descompunerea completă a carbonaților, rezultați din descompunerea oxalaților.

Pentru a stabili influența fierului și a aluminiului, s-au făcut o serie de încercări de a precipita ceriul și toriul în prezența a cantități diferite din aceste elemente.

Rezultatele obținute sînt trecute în tabela 3.

Din rezultatele obținute reiese că fierul și aluminiul în cantitate mică (cca 0,1 g Fe_2O_3 și 0,02 g Al_2O_3), nu influențează prea mult precipitarea toriului și a ceriului, mai ales în ce privește cantitățile mai mari din aceste două elemente. Cantități de ordinul a 1 mg oxid de ceriu sau de toriu, precipită ceva mai greu (soluția trebuie ținută mult timp la cald și concentrată). Cantități și mai mari de fier însă (0,3—0,6 g Fe_2O_3), pot să împiedice chiar complet precipitarea cantităților mici de toriu și ceriu (de ordinul a 1 mg).

S-a reușit să se obțină însă o precipitare cantitativă și a acestor mici cantități, printr-o coprecipitare cu calciu și separare ulterioară a calciului. Cantitățile mai mari de ceriu și toriu precipită chiar în prezență de mult fier, însă precipitatul de oxalați obținuți este impurificat cu fier, necesitînd o curățire ulterioară.

Influența prezenței fierului și aluminiului *Tabela* 3

Elementul dozat	$FeCl_3 6H_2O$ g	$AlCl_3.6H_2O$ g	oxid de Ce sau Th mg	oxid găsit mg	Observații
Ceriu	0,3	0,1	0,5	0,2	Precip. greu și incompl.
,,	0,3	0,1	10,0	10,2	Precip. normal
Toriu	0,3	0,1	0,5	0,6	Precip. greu
,,	0,3	0,1	10,0	9,5	
Ceriu + Toriu	0,3	0,1	0,5 + 0,5 = 1	1,1	Precip. greu
,, ,,	0,3	0,1	5 + 5 = 10	9,7	
,, ,,	1	—	0,5 + 0,5 = 1	—	Nu precipită
,, ,,	1	—	5 + 5 = 10	12,6	Precipitatul e impurificat cu fier
,, ,,	2	—	50 + 50 = 1000	104,2	,, ,, ,,
,, ,,	1	—	0,5 + 0,5 = 1	1,0	Antrenare cu calciu apoi curățat
,, ,,	1	—	5 + 5 = 10	9,5	În prezență de HCl liber nu precipită deși toriul ar trebui să antreneze ceriul. Antrenat cu calciu și apoi curățat.

Separarea toriului de ceriu

După cum am spus mai sus, am utilizat pentru separarea toriului de ceriu, metoda precipitării toriului cu iodat de potasiu, care părea să prezinte unele avantaje față de alte metode. Am aplicat această metodă în două moduri :

1. — Precipitatul de iodat obținut, a fost filtrat, spălat cu apa de spălare necesară (care cuprinde iodat de potasiu și acid azotic), dizolvat în acid clorhidric și reprecipitat cu acid oxalic, în prezența de acid clorhidric liber. Oxalatul de toriu a fost calcinat în urmă la oxid.

2. — Precipitatul de iodat de toriu a fost trecut pe filtru și spălat cu apă de spălare cu 0,8 % iodat de potasiu. Filtrul cu precipitat a fost spălat în urmă cu foarte puțină apă rece (preferabil chiar răcită cu gheață). Pentru spălare s-au pus de două ori, cu o pipetă pe marginea filtrului, cîte 2 cm^3 apă rece, lăsînd de fiecare dată filtrele să se scurgă complet. În urmă s-a spălat de 3—4 ori cu alcool etilic de 96 %. Lucrînd în acest mod, pierderile în toriu sînt minime (dacă s-a spălat cu prea multă apă, care a început să solubilizeze din precipitat, acesta se formează din nou în momentul cînd ajunge peste soluția filtrată, care se va turbura în acest caz).

Calcinarea directă a iodatului de toriu necesită foarte multă atenție, deoarece are loc o descompunere bruscă și care ar putea zvîrli precipitatul afară din creuzet.

Rezultatele obținute cu metoda precipitării toriului ca iodat de toriu, pe probe de concentrație cunoscută și lucrînd în cele două moduri descrise sînt trecute în tabela 4.

Tabela 4

Precipitarea toriului cu iodat de potasiu

Metoda	ThO_2 pus mg	ThO_2 găsit mg	Observații
Precipitare ca iodat și oxalat	0,5	0,6	În volum redus la 1/2
	1,0	0,8	Precipitare normală
	2,0	1,9	,, ,,
	10,0	10,3	,, ,,
O singură precipitare ca iodat și calcinare directă			
	1,0	0,9	,, ,,
	5,0	4,8	,, ,,
	10,0	9,7	,, ,,
	20,0	19,7	,, ,,

După cum reiese din rezultatele obținute, valorile găsite pentru toriu prin calcinarea directă a iodatului de toriu sînt destul de mulțumitoare și apropiate de cele obținute atunci cînd se face reprecipitarea toriului ca oxalat. Pentru cantități mai mari de toriu însă, precipitatul abundent de iodat este destul de dificil de calcinat. De asemenea, spălarea cu apă a precipitatului care are de scop îndepărtarea urmelor de iodat de potasiu este mai dificilă. Este nevoe în acest caz de o spălare mai îndelungată, care poate duce la pierderi de toriu prin solubilizare.

Trebuie avut în vedere ca ionii clorhidrici să lipsească din soluție.

Metoda a fost studiată pentru cantități relativ mici de toriu, de ordinul de mărime existentă în minereurile studiate.

Tabela 5 cuprinde rezultatele obținute pentru separarea toriului de cantități diferite de ceriu.

Rezultatele obținute pentru separarea toriului de ceriu printr-o singură precipitare a toriului ca iodat și prin calcinarea directă a iodatului de toriu au fost chiar mai bune decît cele obținute prin reprecipitare ca oxalat de toriu. Pentru cantități de toriu mai mari (în jurul a 20 mg ThO_2) și în prezența unei cantități mari de ceriu (100 mg CeO_2), este necesară o dublă precipitare a iodtatului de toriu, primul precipitat fiind impurificat cu ceriu. Precipitatele obținute cu cantități mai mici de toriu conțineau numai urme de ceriu, separarea fiind destul de mulțumitoare.

Inconvenientul acestei metode constă în cantitatea mare de iodat de potasiu utilizată. Iodatul de potasiu poate fi

Tabela 5

Separarea toriului de ceriu cu iodat de potasiu

CeO_2 pus mg	ThO_2 pus mg	ThO_2 găsit mg	Condiții de lucru
25 ,,	—	—	Ceriul nu precipită
25 ,,	1	0,7	Cu reprecipitare ca oxalat
25 ,,	2	1,9	,, ,,
25 ,,	10	8,4	,, ,,
25 ,,	20	19,7	,, ,,
50 ,,	10	9,3	,, ,,
—	1	1,2	Calcinare directă a iodatului
30 ,,	10	9,9	,, ,, ,,
100 ,,	10	9,8	,, ,, ,,
100 ,,	20	22,9	Calcinare directă a iodatului. Precipitatul impurificat cu ceriu.

însă recuperat din filtrat, după precipitarea ceriului cu amoniac, la cald. Se lasă precipitatul de hidroxid de ceriu să se depună la cald, iar soluția de deasupra precipitatului se decantează (caldă încă) într-o capsulă de porțelan. Se lasă să cristalizeze iodatul de potasiu.

Am încercat să precipităm toriul în prezența ceriului utilizînd un volum pe jumătate decît cel indicat în metodă, însă, păstrînd aceeași concentrație a reactivilor (deci cantitatea pe jumătate din cea recomandată în metodă).

Lucrînd cu cantități de 17 mg ThO_2, cantitatea de reactiv a fost suficientă și s-a obținut o bună separare de cca 200 mg CeO_2. Pentru o precipitare cantitativă, în soluție puternic acidă, iodatul de potasiu să fie în exces mare față de cantitatea de toriu. Lucrînd în volum mic totuș riscul impurificării cu ceriu al precipitatului de toriu este mai mare.

Trebuie observat ca la disolvarea oxizilor de toriu și ceriu, să se adauge cîteva cristale de iodură de potasiu, pentrn reducerea eventualelor cantități de $Ce^{(IV)}$ formate. Ce^{IV} dă și el iodat de ceriu, care, spre deosebire de iodatul de $Ce^{(III)}$ este greu solubil în acizi. O eventuală oxidare ulterioară a ceriului datorită prezenței iodatului de potasiu este fără importanță.

Dezagregarea minereurilor indigene.

Cum minereurile analizate conțineau cantități destul de însemnate de silice (30—40 %) și cum cantitatea de minereu luată în lucru este de 5—10 g, am tratat întîi proba cu acid sulfuric și acid fluorhidric, pentru a îndepărta silicea, care ar putea produce unele dificultăți în tratarea ulterioară a probei.

Pentru a stabili metoda cea mai indicată pentru trecerea cît mai completă în soluție a ceriului și a toriului, am tratat reziduul de la îndepărtarea silicei, pe rînd, cu amestec de acid clorhidric și azotic, sau acid clorhidric, azotic și sulfuric, iar partea rămasă nedezagregată am tratat-o mai departe cu acid clorhidric, în prezența de iodură de potasiu, topind în urmă reziduul cu un amestec de peroxid și hidroxid de sodiu, în crezeut de fier. De fiecare dată am dozat separat ceriul și toriul trecuți în soluție, pentru a stabili agentul de dezagregare cel mai indicat.

Rezultatele obținute sînt trecute în tabela 6.

Tabela 6

Dezagregarea minereurilor cu ceriu și toriu

Proba	Modul de dezagregare (după tratare cu HF și H_2SO_4	$CeO_2 + ThO_2$ % găsit	
1	$HCl + HNO_3$	1,2	
	$HCl + KJ$	9,4	11,4 %
	Na_2O_2	0,8	
2	$HCl + KJ$	10,6	11,8 %
	Na_2O_2	1,2	
3	$HCl + HNO_3 + H_2SO_4$	2,5	
	$HCl + KJ$	8,5	11,0 %
	Na_2O_2	—	

Dezagregarea minereurilor cu ceriu şi toriu este destul de anevoioasă. Cel mai bun mijloc de dezagregare, după rezultatele obţinute, s-a arătat a fi tratarea cu acid clorhidric concentrat în prezenţa iodurii de potasiu. După cum s-a mai spus, sărurile cerice se reduc pe seama iodurii de potasiu, cu punerea iodului în libertate şi formarea de săruri ceroase, mai uşor solubile.

$$2CeO_2 + 8HCl + 2KJ \rightarrow 2KCl + 4H_2O + J_2 + {}_2CeCl_3$$

Această tratare trebuie să se facă la cald, un timp mai îndelungat (5 — 6 ore) şi adăugînd din cînd în cînd acid clorhidric proaspăt. Micile cantităţi de ceriu şi toriu rămase nedezagregate, se aduc complet în soluţie prin topire cu peroxid de sodiu.

S-a obţinut, de asemenea, o bună dezagregare direct prin topirea reziduului de la îndepărtarea silicei, cu peroxid de sodiu (şi hidroxid de sodiu). Sînt însă neapărat necesare două topiri succesive pentru a obţine o completă dezagregare. Lucrînd în creuzet de fier metoda prezintă inconvenientul introducerii unei prea mari cantităţi de fier în soluţie, care după cum am văzut, ar putea împiedica precipitarea micilor cantităţi de toriu şi de ceriu.

Din această cauză, cît şi pentru uşurarea lucrului în serie, noi am preferat dezagregarea cu acid clorhidric în prezenţă de iodură de potasiu, urmată de o singură topire a reziduului cu o cantitate mică de peroxid de sodiu.

Ţinînd seama de toate observaţiile făcute, propunem următoarea metodă de lucru pentru dozarea ceriului şi a toriului în minereuri :

Circa 5 g minereu fin mojarat, cîntărit la balanţa analitică, se tratează într-o capsulă de platină cu cîteva picături acid sulfuric şi 10 — 15 cm³ acid fluorhidric şi se evaporă la uscare. Se mai adaugă încă 5 — 6 cm_3 acid fluorhidric şi se evaporă din nou la uscare. Reziduul trebuie să fie bine uscat pentru ca să poată fi scos din capsulă cu o spatulă de platină.

Se trece apoi totul într-un pahar Berzelius de 150 — 250 cm³. Dacă în capsulă a rămas ceva reziduu, se adaugă puţin acid clorhidric concentrat spre a aduce în soluţie reziduul, care este apoi trecut în paharul în care se găseşte majoritatea reziduului. Se adaugă în pahar încă cca 50 cm³ acid clorhidric concentrat şi 1 — 2 g iodură de potasiu solidă. Se încălzeşte totul şi se ţine la cald, pe o baie de nisip timp de 5 — 6 ore, paharul fiind acoperit. Se lasă soluţia să se concentreze pînă aproape la jumătate. Se mai adaugă încă 20 cm³ acid clorhidric şi cîteva cristale de iodură de potasiu şi se mai ţine încă 1 — 2 ore pe baia de nisip. Se diluează cu apă şi se filtrează spălînd cu apă fierbinte Filtratul este prins într-un pahar de 400 cm³ (soluţia I).

Filtrul cu reziduu este calcinat într-un creuzet de fier şi topit cu 3 — 4 g peroxid de sodiu şi 1 — 2 g hidroxid de sodiu. Topitura este dizolvată în apă (cca 400 cm³), se filtrează şi se spală cu apă fierbinte. Filtratul se aruncă. Precipitatul, care conţine eventualele urme de ceriu şi toriu, este trecut cu o vînă de apă înapoi în pahar şi dizolvat în acid clorhidric diluat fierbinte. (Soluţia II). Deobicei soluţia apare perfect limpede.

Ceriul şi toriul sînt precipitaţi în fiecare din cele două soluţii separat. Pentru aceasta se încălzeşte soluţia la 50... 60°C şi se neutralizează cu amoniac, pînă cînd se formează un precipitat. Se dizolvă apoi acest precipitat în cîteva picături de acid clorhidric concentrat. Acidul se pune pînă se observă net o dizolvare a precipitatului abundent. Eventuale urme rămase nedizolvate de $Al(OH)_3$ se neglijează. Se adaugă apoi un exces de 3 cm³ din acest acid. Volumul soluţiei trebue să fie de 200 — 230 cm³ .Se adaugă 1 — 2 cm³ perhidrol, 2 — 3 g acid oxalic şi se ţine paharul la cald timp de 10 — 15 minute. În prezenţa toriului în cantitate mai mare, acesta precipită ca oxalat. Se adaugă apoi amoniac concentrat, puţin cîte puţin pînă la $pH = 1$ (indicator universal). Pentru obţinerea pH-ului necesar se pune amoniac pînă la apariţia preciptatului roşu-brun de hidrat feric, care se dizolvă apoi în cîteva cristale de acid oxalic.

Se formează un precipitat abundent, alb, de oxalat de ceriu şi de toriu. Se lasă precipitatul să se depună timp de 30 de minute la cald şi apoi 1 — 2 ore la rece. (Eventual se poate lăsa pînă a doua zi). Se filtrează reunind precipitatele obţinute în ambele pahare, pe acelaşi filtru. Se spală cu apă rece care conţine 1% acid oxalic. Se calcinează filtrul cu reziduu în creuzet de porţelan la 800...900°C pînă la descompunerea completă a oxalaţilor. Timp necesar : o oră. Se mai calcinează încă 30 de minute şi se cîntăreşte din nou. Dacă este constant, precipitatul de oxizi este trecut cantitativ într-un pahar şi dizolvat în 20 — 30 cm³ acid clorhidric concentrat. Dacă dizolvarea merge greu se adaugă 0,3 — 0,5g iodură de potasiu. Se încălzeşte soluţia pînă la dizolvarea precipitatului. Dacă totuşi precipitatul de oxizi nu s-a dizolvat complet, se lasă soluţia să se răcească, se adaugă 2 — 3 cm³ acid sulfuric concentrat, 4 — 5 cm³ acid azotic concentrat şi se evaporă pe baia de nisip pînă la apariţia vaporilor de SO_3. După răcire se diluează cu apă, cînd precipitatul se dizolvă. Se adaugă cîţiva cm³ acid clorhidric şi se precipită cu amoniac hidroxizii de ceriu şi toriu.

Se filtrează şi în filtrat se cercetează prezenţa calciului. Dacă în filtrat se constată prezenţa calciului în cantitate mai mare decît urme, atunci precipitatul de hidroxizi de pe filtru se dizolvă în acid clorhidric diluat, fierbinte şi se repetă precipitarea cu amoniac ca mai sus. Precipitatul obţinut este filtrat, spălat cu apă fierbinte şi apoi dizolvat în acid clorhidric diluat fierbinte. Se repetă precipitarea cu acid oxalic, ca mai sus. După depunerea precipitatului, acesta este calcinat într-un creuzet de porţelan făcut în prealabil constant. Se cîntăreşte $CeO_2 + ThO_2$.

$$\% \ (CeO_2 + ThO_2) = \frac{G_1 \times 100}{G}$$

în care

G_1 este cantitatea de oxizi de ceriu şi de toriu cîntărită în grame.

G — grame de minereu luate în lucru.

Din precipitatul de oxizi de ceriu şi toriu se cîntăresc într-un pahar de 250 cm³ cca 0,1 g (în cazul cînd cantitatea de precipitat este mai mare). Se dizolvă precipitatul în 5 — 10 cm³ acid clorhidric concentrat la care s-a adăugat şi 1 cm³ acid sulfuric concentrat. Se evaporă pe baia de nisip pînă la vapori de SO_3. După răcire se adaugă 50 cm³ apă şi 50 cm³acid azotic concentrat. Se răceşte soluţia şi se adaugă 15 g iodat de potasiu solid, apoi 30cm³ apă şi încă 50cm³ acid azotic concentrat. Se amestecă pînă la dizolvarea iodatului de potasiu. Se formează imediat un precipitat abundent, alb de iodat de toriu. Se lasă precipitatul să se depună la rece, pînă a doua zi. Se filtrează prin filtru cu bandă albastră. Se trece precipitatul pe filtru cu o soluţie care conţine 8 g iodat de potasiu şi 200 cm³ acid azotic 6 n la litru. Se spală precipitatul de 3 — 4 ori cu aceeaşi soluţie şi apoi încă de două ori cu cîte 2 cm³ apă rece. În urmă se spală precipitatul de 3 — 4 ori cu alcool etilic. Filtrul cu precipitatul de iodat de toriu este calcinat într-un creuzet de porţelan, cu foarte multă atenţie.

Pînă la carbonizarea hîrtiei de filtru, flacăra (mică) a becului trebuie să fie la distanţă de cca 5 cm de fundul creuzetului. Abia pe urmă se va mări flacăra cîte puţin. (Dacă flacăra este prea mare de la început, precipitatul pufăe şi poate sări afară din creuzet. E bine să se acopere în parte creuzetul cu un capac). După ce cărbunele a fost aproape complet ars la flacără, se calcinează precipitatul în cuptorul electric pînă la greutate constantă.

Procentul de ThO_2 în amestecul de $CeO_2 + ThO_2$ se calculează din formula :

$$A = \frac{G_2 \times 100}{G_3}$$

în care

A este procentul de ThO_2 în amestecul de oxizi de ceriu şi de toriu.

G_2 — cantitatea de ThO_2 cîntărită, în grame

G_3 — cantitatea de oxizi de ceriu şi toriu cîntărită luată la analiză pt. determinarea toriului.

Procentul de oxid de toriu în minereu va fi dat de relaţia

$$\% \ ThO_2 = \frac{A \times \%(CeO_2 + ThO_2)}{100}$$

Înlocuind valoarea lui A și simplificînd, avem:

$$\% \ ThO_2 = \frac{G_2 \times \%(CeO_2 + ThO_2)}{G_3}$$

Procentul de oxid de ceriu va fi dat prin diferență:

$$\% \ CeO_2 = \% \ (CeO_2 + ThO_2) - \% ThO_2$$

Bibliografie

[1] *Moore R. B.* : Die chemische Analyse seltener technischer Metalle. 1927 Leipzig.

[2] *Fresenius W.* și *Jander G.* Handbuch der analytischen Chemie, vol. IV b. (Elemente der vierten Nebengruppe) 1950 Berlin.

[3] *Krishnamurty K. V. S.* și *Venkatesvaslu Ch.* Z. f. anal. Chem. 1953 139, 217.

N O T E

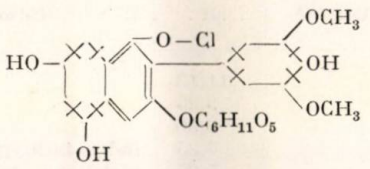
STUDIU ASUPRA EXTRAGERII COLORANȚILOR DIN STRUGURI NEGRI ȘI FOLOSIREA LOR DREPT INDICATOR UNIVERSAL

J. GOLDSTEIN

În studiile efectuate de Willstäter și Zolingen asupra coloranților aflați în pielița bobițelor de struguri negri, a putut fi izolată oedinina, găsită sub formă de glucosid-oenină. La izolare sub formă de picrat s-au obținut din 8 kg bobițe 17 g colorant.

Leopold Ferdinand Levy, Theodore Posternac și *R. Robinson* au preparat clorura β — glicozidil — 3 — malvidinei, care este identică cu clorura oeninei.

Formula clorurii de oenină după aceste cercetări este:



În pielița bobițelor de struguri, oenina nu este singurul colorant, ci doar cel dominant, fiind amestecată cu alți coloranți sub formă glucozidică.

În cercetările făcute, am izolat sub formă glucozidică acest amestec de coloranți. Cercetînd comportările acestui amestec de coloranți față de soluțiile tampon, am constatat că el poate fi utilizat ca amestec de indicatori ce virează între pH 1 — pH 10. (Acest fapt arată de altfel existența unui amestec de coloranți).

Cercetînd o serie de varietăți românești de struguri negri (vitis vinifera), am constatat că acest amestec de coloranți extras diferă cu varietatea. „Coarna neagră" virează între pH 3 — pH 9.

Amestecul natural de coloranți care virează între pH 1 — pH 10 este extras din varietatea „Negru vîrtos".

Acest amestec natural nu variază în aceeași specie, nici de la an la an, nici de la regiune la regiune.

Natura chimică a indicatorului

Coloranții din acest amestec fac parte din grupa coloranților naturali ai anthocianinelor [3]. Din punct de vedere chimic ei se află sub formă glucozidică [3]. Sub formă naturală, acești coloranți sînt dizolvați în sucul celular al plantei [4].

Materia primă

Materia primă necesară fabricării amestecului de indicatori este reziduul provenit din tescuirea strugurilor producători românești, din varietatea „negru vîrtos" [5].

Partea experimentală

1. Reziduul scos din teasc este bine spălat cu apă multă prin agitare, pentru eliminarea cantității de suc rămasă după tescuire (care este bogat în glucoză).

2. Se spală cu apă distilată (prin agitare) pînă ce membrana boabelor este complet curățită de suc. Verificarea spălării se face prin luare de probe din toată cantitatea intrată în extracție.

3. Se scoate din vasele de spălare și se pune în vase de fier zincate sau de sticlă și se adaugă apă distilată pînă ce se acoperă substanța de extracție. Se fierbe 30 de minute în care timp se urmărește ca volumul apei să rămînă constant, prin adăugare de apă distilată. Astfel, datorită fenomenului de osmoză membrana cedează apei coloranții, decolorîndu-se.

4. Se decantează și se filtrează la cald pe un filtru obișnuit.

5. După filtrare se concentrează soluția la 1/4 din volumul său. Deoarece odată cu coloranții se extrag și alte substanțe, cum ar fi glucoza și în cantități mai mici tartratul acid de potasiu, soluția se lasă liniștită 3—5 ore, după care se filtrează pe un filtru cantitativ. Astfel impuritățile rămîn pe filtru.

Soluția astfel preparată are o concentrație de coloranți variind între 0,8—1,4 g coloranți la 100 cm³.

6. Soluția fiind glucozidică și pentru a nu fermenta (prin fermentare coloranții se dedublează în glucoză și în coloranți de natură fenolică [3]) se va adăuga 1 g de acid salicilic la 1000 cm³ soluție de indicator 1%.

7. Pentru a obține indicatorul sub formă cristalină se reia soluția netratată cu acid salicilic și se evaporă la o temperacută de 90 ... 95°C într-o etuvă, pînă la sicitate, obținîndu-se indicatorul de culoare brun negricioasă sub formă cristalină.

Conservarea indicatorului sub formă cristalină trebuie făuctă în sticle bine închise, deoarece absoarbe apa din atmosferă, și pentru a feri indicatorul de efecte dăunătoare ale gazelor aflate în aerul atmosferic.

Deoarece indicatorul variază de la pH 1 la pH 10, din unitate în unitate pH, am preparat 10 soluții tampon obținute prin amestecul următoarelor soluții [2]: acid clorhidric $n/10$, citrat de sodiu $M/10$ (pentru pH = 1,1, pH = 2) fosfat disodic $M/5$, acid citric $M/10$ (pentru soluțiile tampon cu pH 3 — pH 8), borat de sodiu $M/5$, hidroxid de sodiu $M/10$ (pentru pH 10), borat de sodiu $M/5$, acid clorhidric $n/10$ (pentru soluția tampon cu pH = 9).

Tehnica de lucru

Pentru prepararea hîrtiei indicatoare se folosește procedeul obișnuit, îmbibîndu-se hîrtia de filtru în soluția cu 1% indicator.

Pentru titrare se folosește soluția cu 1% indicator, 2—3 picături pentru fiecare 10 cm³ de soluție de titrat.

Culorile amestecului de indicatori în soluția din unitate în unitate *p*H sînt:

*p*H	*Culoarea*
1)	roșu vișiniu
2)	roșu violet deschis
3)	cinabru
4)	roșu violet închis
5)	violet roșu
6)	indigo deschis
7)	indigo închis
8)	albastru închis
9)	albastru verzui
10)	albastru verzui închis
11)	verde galben.

Culorile sînt exacte de la apariția lor pînă la 30 de minute Prin încălzirea pînă la 70 . . . 75°C indicatorul își menține relativ culoarea; peste această temperatură, în mediu alcalin, el devine galben, dar se menține în mediu acid.

Datorită acestor caracteristici, pentru titrări ce se execută la cald (peste 75°C,) se folosește indicatorul adăugat în soluție cu *p*H mai mic decît 7, peste care se titrează cu soluția cu *p*H mai mare decît 7.

În alegerea indicatorului este necesar a se cunoaște erorile ce se produc. Erorile pot fi de picurare, ce depind de cercetător, și de concentrația soluției și nu depășesc valoarea de 0,12%, și erori în alegerea indicatorului ce pot fi în mare parte anulate prin alegerea judicioasă a indicatorului în funcție de *p*H-ul sării formate.

Pentru calcularea erorii în alegerea indicatorului am experimentat nu număr de 3 titrări caracteristice, între hidroxid de sodiu $n/10$ și acid clorhidric $n/10$, hidroxid de sodiu $n/10$ și acid acetic $n/10$, hidroxid de amoniu $n/10$ și acid clorhidric $n/10$ (vezi tabelele 1, 2, 3).

Tabela 1

Modificarea *p*H-ului și a culorii amestecului de indicatori la titrarea a 100 cm³ acid clorhidric $n/10$ cu o soluție de hidroxid de sodiu $n/10$

S-a adăugat NaOH cm³	*p*H	Culoare
0	1,0	
50	1,48	
90	2,3	
99,9	4,3	roșu violet închis (pentru *p*H = 4)
100 (punctul de echivalență)	7	indigo închis
100,1	9,7	
100,2	10	albastru verzui închis

Trecerea de la culoarea indigo închis la albastru verzui închis poate fi bine stabilită, iar titrarea reprezintă o eroare în alegerea indicatorului, calculabilă după următoarea formulă [1]:

$$\text{eroarea } \% = \frac{(H^+) \cdot V}{V_1 \cdot N} \cdot 100 \qquad (1)$$

în care

(H^+) este concentrația ionilor de hidrogen;

V_1 — cm³ soluție inițială cu normalitatea n;

V — volumul final al soluției.

Dacă notăm *p*H 1/2 al indicatorului cu 7, atunci $(H^+) = 10^{-7}$.

$$\text{eroarea } \% = \frac{10^{-7} \cdot 200}{100 \cdot 0{,}2} \cdot 100 = 2{,}10^{-4}\ \%.$$

Această eroare este nulă din punct de vedere practic, în comparație cu eroarea de picurare.

Tabela 2

Modificarea *p*H-ului și a culorii amestecului de indicatori la titrarea a 100 cm³ soluție $n/10$ acid acetic cu o soluție $n/10$ de hidroxid de sodiu

S-au adăugat NaOH. cm³	*p*H	Culoarea
0	2,87	
50	4,75	
90	5,70	
99,9	7,75	albastru închis (*p*t. *p*H 8)
100 (punct de echivalență)	8,87	albastru verzui (pt. *p*H 9)
100,1	9,7	albastru verzui închis (pt. *p*H 10)
100,2	10	

În acest caz apare o eroare datorită indicatorului care indică culoarea la *p*H 9,00 și nu indică exact puuctul de echivalență la *p*H 8,87. Această eroare are valoare aproximativă de 0,03%.

Tabela 1

Modificarea *p*H-ului și a culorii amestecului de indicatori la titrarea a 100 cm³ soluție $n/10$ de hidroxid de amoniu cu o soluție de acid clorhidric $n/10$

S-au adăugat HCl cm³	*p*H	Culoarea
0	11,13	
50	9,25	
90	8,30	
99	7,25	indigo închis (pt .*p*H=7)
99,0	5,25	violet roșu (pt. *p*H=5)
100 punct de echivalență	5,13	violet roșu (pt. *p*H=2)
100,1	4,3	
100,2	4,00	roșu violet închis

În acest caz apare o eroare în plus sau în minus în funcție de *p*H-ul la care ne oprim. Această eroare are valoarea maximă de 0,1%.

Din aceste exemple se pot vedea proprietățile și limitele largi de virare a amestecului de indicatori.

Indicatorul imbibat în hîrtie de filtru prezintă următoarea scară etalon:

*p*H1 — roșu carmin
*p*H 2 — roșu carmin închis
*p*H 3 — cinabru
*p*H 4 — brun violet deschis
ph 5 — brun violet închis
*p*H 6 — violet
*p*H 7 — indigo
*p*H 8 — albastru verzui
*p*H 9 — verde
*p*H 10 — verde închis

În concluzie, indicatorul prezintă:

1. Linite de viraj largi *p*H 1 — *p*H 10.
2. Fiind o soluție fermentativă, prin procesul folosit a devenit inalterabilă.
3. Poate fi folosit atît îmbibat în hîrtie de filtru, cît și în soluție.
4. Nuanțele se mențin 30 minute de la apariția culorii.
5. Este fabricat din reziduuril.
6. Este fabricat din materie primă indigenă.
7. Se folosește ca extractor apa.
8. Se folosește în soluție de 1%.

Bibliografie

[1] *Kareakin I. V.*: Indicatori acido-bazici, 1951.
[2] *Nenițescu C. D.*: Manualul inginerului chimist, vol. II, 1952.
[3] *Gheorghiu C-tin*: Coloranți organici, 1947.
[4] *Gheorghiu C-tin*: Coloranți din frunze, flori și fructe 1944.
[5] *Bernez D*: Varietățile viței de vie proprii podgoriilor romînești.
[6] *Golgoțiu T.*: Chimia analitică cantitativă.
[7] *Karrer T.*: Lehrbuch der organischen Chemie, 1937.
[8] *Vorojțov N. N.*: Bazele sintezei produșilor intermediari și a coloranților, 1954.
[9] * * *: Cercetări sovietice în domeniul coloranților și utilizările lor Academia R.P.R. 1954.
[10] *Bernez D.*: Tratat de viticultură.

TANANȚI DE ÎNLOCUIRE DIN ACIZI LIGNOSULFONICI INNOBILAȚI

Ing. A. SÜSZER și *ing. Gr. ALEXANDRESCU*

Obținerea de tananți sintetici de înlocuire, prin condensarea acizilor lignosulfonici și a compușilor fenolici, cu ajutorul formaldehidei formează obiectul unui număr mare de brevete de invenții [1]. Ulterior s-a recomandat prepararea de tananți de înlocuire din acizi lignosulfonici, fără adaos de compuși fenolici, prin desulfonarea parțială, cu ajutorul unui tratament alcalin, mai mult sau mai puțin energic [2,3]. În urma acestui tratament, prin scindarea unor grupe sulfoacide, acidul lignosulfonic suferă transformări adînci în ceea ce privește proprietățile tanante, devenind foarte similar tananților sintetici de înlocuire, obținuți prin sinteze complicate din materii prime costisitoare.

Într-o lucrare recentă, Stather și Reich de la Institutul german de pielărie, Freiberg, RDG [4], au reexaminat metodele de obținere a tananților de înlocuire pe bază de acizi lignosulfonici înnobilați prin tratament alcalin, ajungînd la concluzia, că aceștia pot fi folosiți cu succes în industria de tăbăcărie, pentru înlocuirea parțială a tananților vegetali.

Avînd în vedere importanța obținerii unor tananți de înlocuire din deșeuri, fără folosirea compușilor fenolici și a formaldehidei, care sînt scumpe și deficitare, ne-am propus executarea unor cercetări bazate pe date livrate de autorii de mai sus.

Drept rezultat, ne-am oprit la următoarea prescripție de lucru:

500 g leșie bisulfitică reziduală concentrată, avînd o densitate de 1,30 — 1,33 (34—36° Bé) se decalcifică la cald, prin adăugare de sulfat de sodiu în exces și se filtrează de sulfatul de calciu precipitat. La soluție decalcificată se adaugă 150 g soluție de hidroxid de sodiu 43—44% și se încălzește, sub agitare, timp de 5 ore la 105 ... 110°C. După aceea acizii lignosulfonici parțial desulfonați se precipită sub forma de rășină semisolidă, prin adăugare de acid sulfuric 50%. Rășina se usucă, se pulverizează și apoi se spală cu o soluție de sulfat de amoniu 5%, slab acidulat, avînd o temperatură de 3...5°C. După uscare rezultă un tanant de înlocuire avînd următoarele caracteristici:

Umiditate	19—21%
Cenușe	2,5—2,8%
Reziduuri totale	78—80%
Substanțe netanante	15—17%
Substanțe tanante	61—63%
Cifra de raport	78—80
pH-ul soluției analitice	5,0
Cifra de diferență	0,1—0,2
Valoare de legare, după 24 ore	28—33
Valoarea de tăbăcire, după 24 ore	46—51
Proba de tăbăcire practică	4

Analizele au fost executate după metoda de agitare, conform Stas, soluția analitică avînd o concentrație de 2—2,5‰. La metoda filtrului clopot s-au obținut cifre de raport cu valori pînă la 88. Pentru clasificarea probei de tăbăcire a fost aplicată numerotarea folosită de Stather și Reich, adică pielea cea mai bine tăbăcită a fost cotată cu nota 5.

Atît datele analitice, cît și probele de tăbăcire în laborator au arătat, că acizii lignosulfonici înnobilați pot fi folosiți ca tananți de înlocuire în combinație cu tananții vegetali și sintetici. La prepararea lor nu este nevoie decît de acid sulfuric, sulfat de amoniu și hidroxid de sodiu. Sulfatul de sodiu folosit la decalcificare se obține prin recuperare la evaporarea leșiei mume, rămase după precipitarea acizilor lignosulfonici înnobilați.

Se poate recupera, de asemenea, bioxidul de sulf, care se degajă la precipitare, prin descompunerea sulfitului de sodiu, care se formează la desulfonarea acizilor lignosulfonici, conform ecuației:

$$RSO_3Na + NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + ROH$$

Lucrarea a fost executată în laboratoarele ICECHIM

Bibliografie

[1] Brev. germ. 388680, 676859; Brev. engl. 148750, 491817; Brev. fr. 837816; Brev. SUA. 2122124 etc.
[2] *Mauthe, Meister*: Leder, 1951, 285.
[3] Brev. fr. 875635, 878121, 878122, 878123.
[4] Stather, Reich, Gesam. Abhandl. d. deutsch. Lederinst. Freiberg/Sa, 1955, caet 12, p. 56.

DOCUMENTARE

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat, se vor adresa redacției indicînd titlul materialului și numerile indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie Anorganică

RECUPERAREA CESIULUI 137 DIN DEȘEURILE REACTOARELOR NUCLEARE Izotopul cesiului cu greutatea atomică 137 rezultă în cantități mari ca deșeu la reactoare nucleare. Acest metal este foarte valoros ca sursă de raze γ pentru fotografiere și la tratamentul cancerului, pentru sterilizarea medicamentelor și pentru diverse utilizări industriale și științifice. ^{137}Ce este un element foarte radioactiv avînd un timp de înjumătățire lung. Pentru recuperarea acestui element, care are săruri ușor solubile în apă, pot fi folosite ferocianurile insolubile în apă, ca de exemplu : ferocianură de nichel sau ferocianură ferică. Acestea elimină din apă cesiul 137, în proporție de 99 %.

011—1—114

PRĂJIREA PIRITELOR (I) Se propune un procedeu de prăjire a piritelor în stare fluidizată care decurge în două faze.

În prima fază, temperatura, viteza de mișcare și compoziția gazelor oxidante se mențin astfel ca să se obțină S în faza gazoasă și ca să se formeze numai în mică măsură oxidul metalic. Amestecul de S și gaze oxidante se evacuează și se arde, formînd în acest fel o cantitate minimală de SO_3.

În faza a doua, care are loc într-un alt aparat, faza solidă din primul aparat este prăjită în continuare în mediul produselor de ardere a S. Temperatura, compoziția gazelor și cantitatea de particule solide se reglează în așa fel ca gazele să conțină S sub formă de SO_2 și ca cenușa de prăjire să conțină o cantitatea minimală de S.

(II)

Se propune un procedeu de prăjire a sulfurii feroase într-un strat fluidizat de Fe_3O_3. În partea inferioară a acestui strat se introduce în mod continuu o suspensie de sulfură feroasă (fin măcinată) într-un flux de gaze conținînd O_2 liber. SO_2 format se îndepărtează împreună cu gazele reziduale, iar Fe_2O_3 obținut împreună cu restul de sulfură se îndepărtează din strat sub locul de introducere a suspensiei. Stratul fluidizat este răcit cu ajutorul unui răcitor cu lichid în circulație.

011—1—115

PROCEDEU DE OBȚINERE A POLIFOSFAȚILOR DE SODIU O soluție conținînd un amestec de NaH_2PO_4, Na_2HPO_4 și Na_2SO_4 într-o cantitate suficientă pentru obținerea în produsul final a unei cantități de Na_2SO_4 de 10—30 % (în greutate) este concentrată și după evaporare la o temperatură de peste 100°, se obține un praf uscat. La încălzirea acestui praf la o temperatură de 270...850° are loc transformarea fosfaților în polifosfați.

011—1—116

PROCEDEU DE OBȚINERE A FOSFATULUI DISODIC Într-o soluție apoasă sau într-o supsensie de Na_3PO_4 se introduce sub presiune înaltă CO_2 sau alte anhidride gazoase sau în stare de vapori (de exemplu SO_2,NO). Na_2HPO_4 precipitat se separă de soluție, care conține formiat, nitrat sau sulfit alcalin.

Dacă se întrebuințează anhidridele unor acizi care disociază ușor, se poate lucra și fără presiune.

011—1—117

PROCEDEU DE OBȚINERE A ÎNGRĂȘĂMINTELOR FOSFATICE DE DESCOMPUNERE TERMICĂ A FOSFAȚILOR NATURALI, CU ADAOS DE SULFAT DE MAGNEZIU La un amestec de fosfat natural și $MgSO_4$ (la 1 mol P_2O_5 se ia 2,5 — moli $MgSO_4$), se adaugă H_2SO_4 (5—25 p la 100 p fosfat) și amestecul este încălzit timp de 30—60 minute într-o atmosferă neutră sau oxidantă la 1 000 ... 1100°C pentru ca SO_3 să nu se scindeze decît în foarte mică măsură.

Masa pastoasă sau lichid-vîscoasă formată este răcită rapid pe valțuri răcite.

H_2SO_4 poate fi înlocuit total sau parțial prin Na_2SO_4, mai ales în cazul cînd fosfatul are un conținut mare de SiO_2, înainte de obținerea masei pastoase, în vederea îndepărtării celei mai mari cantități de F, poate fi efectuată o coacere prealabilă (1—3 ore) la o temperatură de <1 000°C în fază gazoasă în prezență de vapori de apă.

011—1—118

ANHIDRIDĂ SULFURICĂ STABILIZATĂ Sînt descrise trei forme de SO_3 polimerizat : forma γ (formă glacială) — polimer ciclic ; forma β (ușor fuzibilă, cu aspect de azbest) polimer liniar ; forma α greu fuzibilă cu aspect de azbest care reprezintă un polimer liniar cu catene laterale.

Sînt examinate procesul de obținere și condițiile de stabilizare a SO_3 proaspăt pregătit. Cei mai buni stabilizatori sînt compușii borului (de exemplu $F_3BO(CH_3)_2$, BCl_3 și B_2O_3). Un interes teoretic deosebit îl prezintă acțiunea B_2O_3. La adăugarea B_2O_3 în proporție de 0,5 % și la o scurtă încălzire la 40°C, SO_3 trece în cea mai mare parte în forma β. La încălzirea cu B_2O_3 timp de cîteva ore la 80°C, SO_3 trece în forma γ.

011—1—119

FABRICAREA ACIDULUI SULFURIC SO_3 este absorbit în apă sau H_2SO_4 diluat, acidul obținut este încălzit pînă la 150°C, apoi este răcit cu aer, care este reîntors pentru încălzirea H_2SO_4. La 150°C și peste această temperatură, H_2SO_4 conținînd H_2O absoarbe mai bine SO_3 decît la temperatură joasă. H_2SO_4 trebuie încălzit pînă la temperatura de fierbere, care depinde de conținutul de apă și de concentrația de SO_3. La fierbere H_2SO_4 absoarbe numai SO_3. Alte substanțe (vapori de apă și SO_2) nu sînt absorbite. Vaporii de apă, formați pe lîngă H_2SO_4 conc., sînt separați într-un dispozitiv de captare special.

011—1—120

SOLUBILITATEA CLORURII DE SODIU IN SOLUȚII DE AMONIAC S-a studiat solubilitatea NaCl în soluții de amoniac la 35°C și 60°C pentru concentrații utilizate în procesul de fabricație a sodei. Pentru calculul solubilității NaCl s-a propus următoarea ecuație :

$$\log x = \log x_0 + K(A - a)y,$$

unde x și x_0 — solubilității NaCl în g la 100 g H_2O, respectiv într-o soluție conținînd y g amoniac la 100 g H_2O și în H_2O ;

a activitatea apei în soluţie amoniacală la temperatura t°; K şi A — constante determinate din ecuaţiile : $K = 0{,}01171 - 0{,}000452\ t$; $A = 0{,}840 - 0{,}0023/K$.

011—1—121

FABRICAREA HEXAMETAFOSFATULUI S-a brevetat un procedeu de fabricarea a unui produs format în cea mai mare parte dintr-un metafosfat al unui metal alcalin. Amestecul (în stare solidă sau sub formă de soluţie) de compoziţie (în moli) : NaH_2PO_4 0,5—1,5 KH_2PO_4 1,5—0,5 şi Na_2HPO_4 0,1—0,45 se încălzeşte pînă la 400...500°C (430...540°C). Topitura formată este supusă unei răciri brusce.

Într-o altă variantă, procesul este condus în acelaşi fel, dar se amestecă H_3PO_4, NaOH şi KOH şi amestecul este introdus în locul de ieşire a gazelor dintr-un cuptor tubular rotativ, încălzit înăuntru cu gaze. Înăuntru cuptorul este căptuşit cu cărbune sau cu grafit. Topitura, ieşind din cuptor este repede răcită. Produsul sticlos este apoi măcinat pentru obţinerea unei pulberi.

011—1—122

RAFINAREA ELECTROLITICĂ A ZINCULUI Este examinat procesul obţinerii electrolitice a Zn de 99,45 % puritate.

Teoretic, $ZnSO_4$ se disociază la 2,3 V, ceea ce corespunde unui consum de energie de 1,9 kW h/kg. În practică, se utilizează o tensiune de 4 V, ceea ce corespunde la 3,3 kW h/kg.

Anodul este de Pb, conţinînd 1,1 % Ag, catodul este de Al. Electrolitul conţine 200 g Zn/l, regimul de temperatură ~ 40°C, $D_{curent} = 10$ A/dm².

011—1—123

PREPARAREA HIDRURII DE PLUTONIU Hidrura de plutoniu a fost obţinută prin reacţia plutoniului metalic cu hidrogen la temperaturi între 150...250°C. Acest compus are formula chimică aproximativă $PuH_{2,7}$, are culoarea neagră cu un luciu metalic şi este foarte asemănător plutoniului metalic. El este stabil la aer pînă la 150°C. Nu reacţionează cu apa rece, este atacat de apa caldă la 90°C şi transformat într-un oxid sau bioxid de culoare neagră.

011—1—124

DESPRE CARBONATUL MANGANOS ŞI FOLOSIREA LUI IN ANALIZA GAZELOR Carbonatul manganos, $MnCO_3 \cdot 2H_2O$ se obţine sub forma de precipitat prin introducerea unei soluţii de clorură de mangan, $MnCl_2.4\ H_2O$, într-o soluţie de bicarbonat de sodiu. Carbonatul de mangan obţinut se spală cu apă cu alcool 96 % şi apoi cu pentan şi se usucă. În această stare compusul poate fi păstrat timp de 10—14 zile fără nici o descompunere. $MnCO_3.2\ H_2O$ pierde apa de cristalizare la circa 70°...100°C şi se transformă la 250...300°C în oxidul MnO, care este foarte sensibil faţă de oxigen şi în general faţă de gazele care pot pierde uşor oxigen, ca de exemplu NO, N_2O. Combinarea MnO cu oxigen are loc foarte repede la 200°C. Pe baza acestor proprietăţi MnO poate fi utilizat la analiza gazelor şi în special la determinarea oxigenului şi a oxizilor de azot.

011—1—125

OBŢINEREA ŞI INTREBUINZAREA TANTALULUI Tantalul este un metal din grupa V al sistemului periodic avînd punctul de topire de circa 3 000°C. Acest metal este extrem de rezistent la toţi acizii, cu excepţia acidului fluorhidric, şi este uşor de prelucrat. Din aceste motive, tantalul a devenit un material de construcţie, foarte important în industria chimică, cum şi în electrotehnică şi electronică, fiind socotit ca un material strategic de prim rang. Se întrebuinţează, de asemenea, la fabricarea instrumentelor chirurgicale, dentare şi proteze, rezistente la coroziune.

Acidul sulfuric cu excepţia oleumului poate fi prelucrat la orice temperaturi şi concentraţii în vase de tantal. Acidul fosforic poate să cauzeze coroziuni la temperaturi şi presiuni ridicate. Acidul nitric, apa regală, iodul, bromul şi compuşii halogenaţi nu au nici un efect asupra tantalului.

În industria chimică, tantalul este folosit în special pentru transmiterea căldurii, respectiv a frigului. Tantalul poate forma pelicule anodice de o stabilitate foarte mare şi rezistente la coroziune, din care motiv acesta este folosit în industria electrolitică.

Dintre compuşii tantalului, cei mai importanţi sînt carbura, pentoxidul şi fluorura de tantal-potasiu. Carbura de tantal se întrebuinţează pentru unelte dure, pentoxidul de tantal este compusul principal în sticle optice libere de bioxid de siliciu, cu indice de refracţie ridicat. Fluorura dublă de tantal-potasiu se întrebuinţează la prepararea unui catalizator, folosit la industria cauciucului sintetic.

Aliajele care conţin fier, tantal şi niobiu sînt folosite pentru oţeluri anticorosive austenitice, pentru inhibarea coroziunii intergranulare.

Tantalul se găseşte în mai mult de 40 de minereuri, este însă extras numai în tantalită şi niobită. Minereul de tantal este separat de sterilul şi de alte minereuri şi intră în fabrică sub forma unui concentrat. Concentratul este întîi mărunţit, apoi pulverizat şi topit cu hidroxid de sodiu într-un cuptor, încălzit cu propan, la temperatură de circa 1 000°C. Tantalatul şi niobatul de sodiu brut rezultat se introduc în stare topită într-un tambur de uscare, unde se formează, după răcire şi solidificare, solzi ai sărurilor brute. Urmează apoi leşierea sărurilor în şarje de circa 500 kg, în vase de oţel, căptuşite cu cauciuc, avînd o capacitate de circa 9 000 l. Leşierea se face cu apă caldă, introducînd abur direct, care serveşte concomitent şi la agitare. După eliminarea substanţelor solubile în apă, amestecul brut de săruri este tratat cu acid clorhidric diluat fierbinte. Impurităţile solubile în acid merg la apele reziduale, iar în vasul de reacţie rămîne un amestec de acid tantalic şi acid niobic.

Amestecul de acid tantalic şi acid niobic se dizolvă cu ajutorul acidului fluorhidric anhidru şi apoi se adaugă cantităţi stoechiometrice de soluţie de hidroxid de potasiu. Se formează fluorură dublă de tantal şi potasiu (K_2TaF_7) şi oxifluorură de niobiu-potasiu (K_2NbOF_5). Soluţia de fluoruri fierbinte se filtrează printr-o presă-filtru şi filtratul se introduce într-un vas de cristalizare căptuşit cu cauciuc. După terminarea cristalizării, ceea ce durează cîteva zile, leşia-mumă, care conţine oxifluorură de niobiu-potasiu se elimină prin sifonare şi se pompează în sistemul de recuperare a niobiului, unde prin adăugarea de hidroxid de sodiu, se obţine niobat de sodiu. Pasta de cristale de fluorură dublă de tantal-potasiu se centrifughează la o viteză de 5 000 turaţii pe minut. Leşia mumă merge, de asemenea, la prelucrarea niobiului, iar cristalele se usucă într-un uscător încălzit cu abur.

Separarea sării de tantal de sări de niobiu, se bazează pe faptul că la 20°C se dizolvă, în apă 7,5 g/l K_2TaF_5, faţă de 91,5 g/l $K_2NbOF_5.H_2O$.

Tantalul metalic se poate obţine prin reducerea fluorurii duble cu sodiu. Clorura de tantal poate fi redusă cu hidrogen sau cu ajutorul electrolizei. Reducerea cu sodiu metalic se execută în vase de oţel, unde se introduc alternativ straturi de fluorură şi sodiu metalic. Prin încălzire se iniţiază o reacţie exotermă. După răcire, amestecul de reacţie se pulverizează şi se extrage cu apă. Tantalul se obţine sub formă de pulbere, care se spală cu un acid diluat şi apoi se usucă.

Prin electroliză se obţine o turtă cristalină de tantal care se pulverizează într-o moară cu ciocane, se spală cu apă, apoi cu un acid tare şi se usucă pe baie de abur. Rezultă un metal de o puritate de 99,8 %

Praful de tantal se prelucrează cu ajutorul sinterizării. Praful este întîi presat cu ajutorul unei prese de 3 000 t şi apoi sinterizat în cuptoare cu vid. Se obţin bare compacte de tantal, care prin forjare şi încălzire devin complet lipsite de porozitate. Acestea se prelucrează apoi la cald în plăci şi sîrmă.

Tantalul poate fi recuperat, de asemenea, şi din deşeurile rezultate de la topirea cositorului.

Noile cercetări au arătat că, tantalul poate fi separat cantitativ de niobiu prin extracţie lichid-lichid din soluţii de acid clorhidric — acid fluorhidric cu cetone sau amine alifatice şi aromatice. Pentru extracţie pot fi folosite, de asemenea sulfaţii şi sărurile complexe cu acid oxalic.

011—1—126

O METODĂ NOUĂ PENTRU OBȚINEREA INDUSTRIALĂ A BIOXIDULUI DE CLOR

Bioxidul de clor este un agent de înălbire foarte prețios deoarece, dă pe de-o parte un efect de înălbire foarte bun, și pe de altă parte, pentru că fibrele nu sînt atacate de el. Față de aceste proprietăți avantajoase, există însă și neajunsuri, ca de exemplu prețul ridicat și explozibilitatea. Din cauza pericolului de explozie, bioxidul de clor nu poate fi stocat ca clorul gazos și trebuie să fie preparat la fața locului. Acest lucru este posibil, folosind cloritul de sodiu, conform reacției :

$$NaClO_2 + 1/2\ Cl_2 = NaCl + ClO_2$$

Cloritul de sodiu poate fi preparat din clorat, prin reducerea cu bioxid de sulf sau cu alți agenți de reducere și are un preț ridicat. De aceea, s-a încercat de mult obținerea rentabilă a bioxidului de clor direct din clorat de sodiu :

$$2\ NaClO_3 + 4\ HCl = 2\ ClO_2 + Cl_2 + 2\ NaCl + 2\ H_2O.$$

Pe acest procedeu se bazează procedeul Kesting, la care prin electroliză se obține dintr-o solă clorat de sodiu, care reacționează incomplet cu acid clorhidric apos conform ecuației de mai sus. Soluția de sare se recirculează în electroliză, unde sarea se oxidează din nou în clorat. Acest procedeu nu poate fi aplicat însă decît în marea industrie și nu la consumatori mici (fabrici textile, sterilizarea apei).

Autorul a studiat o reacție de mult cunoscută și aproape uitată și anume, reacția cloratului cristalizat cu acid clorhidric gazos. Cercetările au arătat că, prin această reacție exotermă se formează bioxid de clor, care însă se descompune mai departe, formîndu-se alte produse de reacție. Dacă însă, se lucrează sub răcire, reacția are loc stoechiometric și se obține bioxid de clor cu randamente bune. Reacția poate fi reglată foarte ușor și la oprirea curentului de acid clorhidric, degajarea bioxidului de clor încetează brusc. Trebuie însă menționat, că se formează concomitent și o cantitate mică de clor gazos. Pentru răcirea masei de reacție se poate folosi apă de circa 15°C. Randamentul cel mai bun se obține prin folosire unei sole de −10...0°C. Drept material de construcție pentru vase de reacție se poate întrebuința clorura de polivinil sau oțel, căptușit cu clorură de polivinil. Este recomandabil de a amesteca cloratul înainte de folosire cu un material inert, poros, ca de exemplu piatra ponce, gel de silice etc pentru a împiedica lipirea sării formate în vasul de reacție.

011—1—127

OBȚINEREA TETRAETILPLUMBULUI PRIN ELECTROLIZĂ

În momentul de față, procedeul Ziegler de obținere a polietilenei la presiuni joase este experimentat în așa măsură încît s-au putut trage unele concluzii interesante cu aplicații din cele mai variate. Astfel, autorul procedeului, după ce a constatat că este posibil să se introducă succesiv un mare număr de molecule de etilenă într-o moleculă de tip $Al(C_2H_5)_3$ cu alungirea considerabilă a lanțurilor, a observat că acest tip de reacție nu se limitează numai la această sinteză industrială fundamentală ci, și la altele, printre care aceea a fabricării tetraetilplumbului.

Trietilaluminiu formează cu fluorura de sodiu un complex bun conducător de electricitate. Dacă se supune acest complex la electroliză în prezența unui anod de plumb, aluminiul se depune la catod, iar la anod se formează cantitativ tetraetilplumb $Pb(C_2H_5)_4$. Acest produs, nefiind solubil în electrolit se separă sub forma unui strat greu pe fundul celulei de electroliză de unde se extrage. Această metodă de obținere a tetraetilplumbului, care dă un aspect cu totul nou investițiilor pentru obținerea unor carburanți superiori într-o țară cu resurse petrolifere bogate, este un exemplu viu de noile posibilități pe care le oferă electrochimia compușilor organo-metalici.

Chimie Organică

SEPARAREA AMINOACIZILOR, DIPEPTIDELOR ȘI A TRIPEPTIDELOR PRIN SUBLIMARE IN VID A ESTERILOR *N*-TRIFLUORACETILAȚI

Purificarea aminoacizilor *N*-trifuloracetilați prin sublimare în vid este cunoscută. Noile încercări au arătat că această sublimare poate servi la separarea aminoacizilor și de derivații peptidici. Aminoacizii *N*-trifluoracetilați sublimează la un vid de 0,02—0,06 Torr, la circa 80°C, pe cînd dipeptidele *N*-trifluoracetilate la circa 150°C. Dintre aminoacizi, numai derivații trifluoracetilați ai tirozinei și ai triptofanului, cum și derivatul bis-*N*-trifluorurat al lizinei au temperaturi de sublimare apropiate de 150°C.

Esterii aminoaciazilor și ai dipeptilelor *N*-trifluoracetilați sublimează la o temperatură de circa 40°C mai joasă decît compușii neesterificați, adică la circa 100°, respectiv 50°C. Esterii tripeptidelor *N*-trifluoracetilați sublimează în jurul temperaturii de 150...160°C.

Peptidele și aminoacizii pot fi apoi regenerați prin saponificare alcalină blîndă din sublimat.

Metoda descrisă poate să aibă o importanță la analiza de secvență a peptidelor și a proteinelor, deoarece dintr-un hidrolizat parțial se poate obține ușor prin triflouracetilare și esterificare cu diazometan, patru feluri de compuși și anume : esteri metilici ai dipeptidelor-*N*-trifluoracetilați, esteri metilici ai tripeptidelor-*N*-trifluoracetilați și esteri metilici ai peptidelor superioare *N*-trifluoracetilați. De asemenea, noua metodă poate să fie folositoare pentru scopuri preparative.

011—2—118

PREPARAREA CETONELOR MIXTE DIN ACIZI ORGANICI CU AJUTORUL CATALIZATORILOR IN PAT FLUIDIZAT

Diverse cetone mixte ca : acetofenona, metilbenzilcetona, metil-izopropilcetona au fost preparat din acizii organici corespunzători, reacția efectuînduse în fază de vapori și cu catalizatori $Al_2O_3-ThO_2$ în pat fluidizat.

Lucrările efecutate cu catalizatorii în pat fluidizat au arătat că, prepararea cetonelor din acizi prin această metodă, prezintă multe avantaje și anume :

— viteza spațială mare (care ridică valoarea raportului greutate acid/volume catalozator/ore ;
— selectivitate mare ;
— separarea ușoară a subprodușilor ;
— aparatura simplă ;
— durata foarte lungă a catalizatorului fără a fi necesară regenerarea lui.

S-au făcut lucrări pentru prepararea :
— metil-benzil cetonei din acid fenil-acetic ;
— metil-propil cetonei din acid butiric și acid acetic ;
— acetofenonă din aced benzoic și acid acetic ;

Catalizatorul utilizat $Al_2O_3-ThO_2$ a fost preparat în modul următor :

322 g $Al(NO_3)_3 . 9\ H_2O$ și 50 g $Th(NO_3)_4 . 12\ H_2O$;

— se solvă în 3,5 l apă distilată — aluminiu și thoriu — se precipită succesiv ca hidrați adăugîndu-se o soluție diluată de NH_3 25 %. Precipitatul se spală, se usucă. Produsul uscat este activat prin calcinare.

Aparatura constă din :
— pîlnie de picurare prin care se introduce amestecul de acizi ;
— coș de evaporare ;
— tub de reacție (cu catalizator) ;
— refrigerente pentru produșii obținuți ;
— vase cu KOH pentru absorbția CO_2 ;
— vase de absorbție cu cărbune activ ;
— aparate de măsură și control (voltmetre, pirometre etc.).

Modul de lucru

Amestecul de acizi în raportul molar dorit se introduce prin pîlnia de picurare în vasul de vaporizare încălzit, astfel pentru a produce evaporarea lichidului. Vaporii sînt trecuţi în tubul de reacţie străbătînd patul de catalizator care este în continuă mişcare.

Produşii de reacţie după condensare sînt constituiţi din două straturi, unul format din cetone şi unul din apă.

Produşii organici dizolvaţi în stratul apos sînt neutralizaţi şi apoi distilaţi.

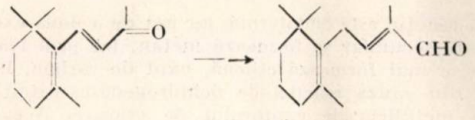
Prepararea metil, benzil-cetonei s-a făcut la 420° cu catalizator $Al_2O_3-ThO_2$ (30 % ThO_2) în raport molar acid acetic/acid fenil acetic 4 :1 cu randament = 74 %.

Prepararea metil-propil-cetonei s-a făcut la 420°, catalizator $Al_2O_3-ThO_2$(3 %ThO_2) raport molar 4 :1 acid acetic/ acid butiric cu randament 70 %, iar prepararea acetofenonei din acid acetic/acid benzoic în raport molar 3 :1, temperatura 420°, cu randament 85—87 %.

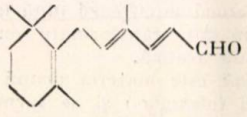
011—2—119

O SINTEZA INDUSTRIALĂ A β — CAROTINEI Deoarece fabricarea β-carotinei din materiale vegetale (morcov, alfalfa etc) este dificilă, s-a elaborat o nouă sinteză avînd şase faze, care este aplicată în momentul de faţă industrial în Elveţia şi S.U.A. Produsul obţinut este complet identic cu cel natural.

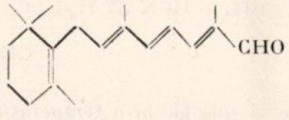
Sinteza porneşte de la β-iononă, care se transformă prin sinteza glicidesterică şi apoi printr-un tratament alcalin în aldehidă $\beta-C_{14}$:



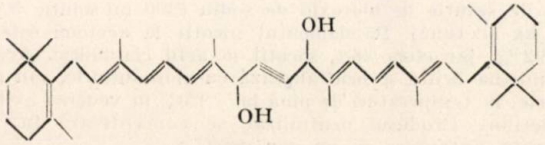
Prin transformarea aldehidei $\beta-C_{14}$ în acetal, condensarea cu eter etil vinilic şi tratarea acidă (într-o singură fază) se obţine aldehidă $\beta-C_{16}$:



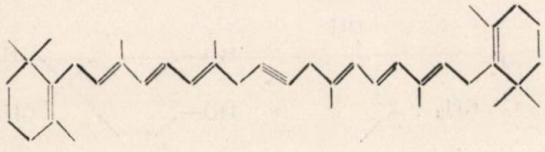
Aldehida $\beta-C_{16}$ se transformă apoi printr-un tratament similar cu eter propenilic în aldehidă $\beta-C_{19}$:



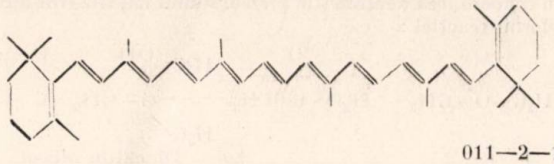
Prin tratarea a două molecule aldehidă $\beta-C_{19}$ cu bromura de dimagneziu a acetilenei se obţine diolul $\beta-C_{40}$:



Acest diol se deshidratează şi se transformă cu ajutorul acidului clorhidric în 15,15′—dehidro-β′—carotină :



β-carotina se obţine apoi prin hidrogenarea parţială şi izomerizarea a 15,15′-dehidro—β—carotinei :



011—2—120

OXIDAREA CĂRBUNELUI CU ACID AZOTIC Prin oxidarea cărbunelui cu acid azotic diluat s-au putut face constatări foarte importante în privinţa structurii chimice a cărbunelui.

Cărbunele fin măcinat a fost tratat într-o autoclavă, timp de 6—8 ore, la temperatura de 150. . .160°C şi la presiunea de 5 at, cu acid azotic 15—30 %. După filtrarea substanţelor insolubile a fost izolată, ca produs de oxidare o substanţă de culoare brună, cu un randament de 60—75 %, care a fost solubilă în alcali. Mai mult de 40 % din cărbune a fost transformat prin oxidare destructivă, în bioxid de carbon. Produsul solubil în alcali constă dintr-un amestec de acizi alifatici, aromatici şi acizi macromoleculari (aşa zişi acizi humici).

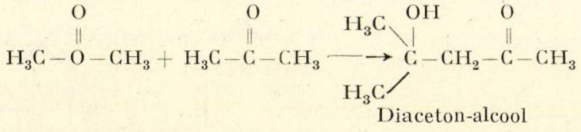
Din fracţiunea alifatică au fost izolaţi acidul succinic, glutaric şi adipic, cu un randament de 6,5 %. În fracţiunea aromatică s-au găsit 3,5 % acizi benzendicarboxilici (un amestec din acid ftalic, tereftalic, şi izoftalic), 8 % acizi benzentricarboxilici (trimelitic şi hemimelitic) 7 % acizi benzentetracarboxilici (piromelitic etc) 0,5—2 % benzenpentacarboxilic (melitic), 8 % acizi naftalin şi fenantrencarboxilici, 6,5 % acid picric şi cantităţi mici de acid benzoic, 2,5-furandicarboxilic, 2,5-piridindicarboxilic, 1, 2, 3,4—tetrahidro-hidroxi-naftalincarboxilic şi acizi polinucleari, avînd o greutate moleculară între 400—500. Randamentul în acizi macromoleculari (humici) a fost de 52 %.

Dacă cărbunele a fost pretratat înaintea oxidării cu acid azotic, cu oxigen sau gaze care conţin oxigen, randamentul în acizi organici alifatici şi aromatici a crescut. Concomitent s-a putut reduce timpul şi temperatura oxidării. La oxidarea cărbunelui cu acid azotic diluat, fără presiune s-au obţinut produse, avînd greutăţi moleculare mai mici, însă timpul de reacţie durează cîteva zile. La o durată mai lungă de oxidare în faza lichidă s-a putut observa o scădere a randamentului, din cauza descompunerii acizilor formaţi. La folosirea unui acid azotic mai concentrat, se obţin cantităţi mai mari de acid melitic. S-a putut observa că la oxidare cu acid azotic, sistemul din cărbune care conţine catene metilenice, formează acizi alifatici si benzencarboxilici, iar structurile cu nuclee aromatice sînt greu atacate şi formează la oxidări acizi humici, care nu pot fi transformaţi în acizi benzencarboxilici, decît cu ajutorul unui agent de oxidare mai puternic. Dacă s-a procedat la o oxidare prealabilă cu permanganat de potasiu, înaintea oxidării cu acid azotic diluat, s-au obţinut randamente bune în acizi humici. În timpul oxidării prealabile s-a putut urmări prin spectroscopie în infraroşu, atacarea energică a configuraţiilor metilenice (grupele — CH_2—). Prin tratarea unei cantităţi de 1 260 g cărbune oxidată în prealabil cu permanganat de potasiu şi apoi cu un exces de acid azotic s-au obţinut 1 mol acizi benzenpolicarboxilici, 0,5 moli acizi alifatici, 0,25 moli acid picric şi 0,2 moli alţi acizi, avînd o greutate moleculară joasă, adică în total 1,95 moli acizi. Dacă în cursul oxidării acizii polinucleari nu se transformă în acizi cu greutăţi moleculare mai joase, se obţine numai 1 mol de acizi din 630 g cărbune, ceea ce înseamnă că, cărbunele folosit are o greutate moleculară medie de 630.

011—2—121

SINTEZE INDUSTRIALE PE BAZĂ DE ACETONE Pe baza noilor procedee acetona a devenit o materie primă uşor accesibilă, care poate servi în mod rentabil la sinteza unei serii întregi de produse cu utilizări industriale importante. În cele ce urmează se vor descrie sintezele, respectiv produsele cele mai importante, fabricate pe bază de acetonă.

Diaceton-alcool. Acest compus este cel mai important produs intermediar care derivă de la acetonă. El se obţine prin condensarea acetonei în prezenţa unui catalizator alcalin, conform reacţiei :

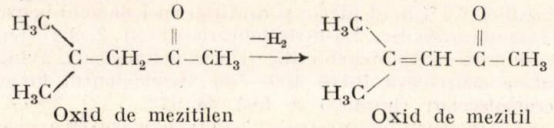


Diaceton-alcool

La folosirea sodei caustice, drept catalizator se obţin randamente relativ scăzute (70—80), la un consum ridicat de sodă caustică. Prin folosirea catalizatorului alcalin insolubil în apă (de exemplu hidroxid de calciu sau de bariu) în suspensie, randamentele au putut fi îmbunătăţite. La scară industrială se lucrează cu un pat fix de catalizator format din aceşti hidroxizi, pe un suport, prin care trece acetona în faza lichidă. Folosirea suportului este necesară, din cauza dificultăţilor mecanice care se ivesc prin fărâmiţarea catalizatorului. Pentru evitarea reacţiilor secundare se lucrează la temperaturi de 0...20°C. Cu timpul, catalizatorul pierde din activitate, din care motiv el trebuie să fie spălat cu apă fierbinte şi apoi cu acetonă.

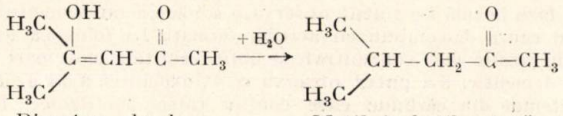
Diaceton-alcool serveşte ca atare drept solvent pentru nitroceluloză, clorură şi acetat de polivinil, pentru coloranţi organici la imprimatul textilelor şi drept component în lichide pentru frîne. Mai importantă este însă folosirea ei pentru sinteza altor substanţe, ca de exemplu oxid de mezitil, metil izobutil cetonă şi metil izobutil carbinol.

Oxidul de mezitil se obţine prin deshidratarea diaceton alcoolului la 100...120°C în prezenţa unui acid slab, conform reacţiei :



Oxid de mezitilen Oxid de mezitil

Această cetonă este un excelent solvent pentru clorura şi acetatul de polivinil şi nitroceluloză şi poate fi folosită pentru diverse sinteze organice de condensare, cu aldehide amine şi alcooli. Oxidul de mezitilen serveşte drept materie primă pentru fabricarea *metil izobutil cetonei* care se obţine din acesta prin hidrogenare :

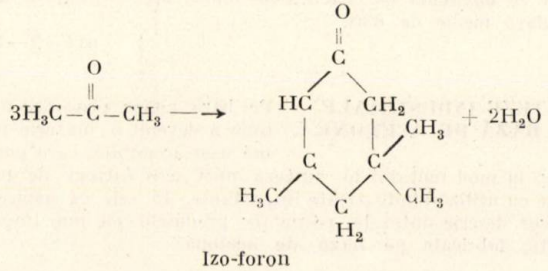


Diaceton alcool Metil izobutil cetonă

Acest compus este un solvent foarte important, care este folosit pentru dizolvarea celor mai diferite materiale, ca de exemplu nitroceluloză, copolimeri de acetat şi clorură de polivinil, aceto butirat de celuloză, D.D.T., piretrum etc. În afară de aceasta se mai foloseşte la extracţia penicilinei şi a altor substanţe antibiotice din mediu de cultură, la deparafinarea uleiurilor lubrifiante şi la sinteza tetradecanolului (2-metil-7-etil-4-undecanol), prin condensare cu etilhexilaldehidă, care este un produs intermediar pentru produse superficial active.

Metil-izobutil-carbinol se obţine prin hidrogenarea metil-izobutil cetonei, care se întrebuinţează drept solvent, ca agent de flotaţie şi ca produs intermediar la fabricarea unor esteri.

Izo-foron — se obţine prin condensarea a trei molecule acetonă în condiţie de reacţii severe, prin deshidratare :



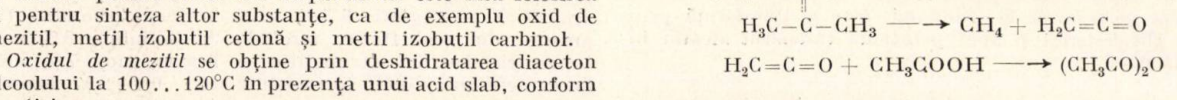
Izo-foron

Condensarea poate să aibă loc, fie în faza lichidă la 140... 170°C, sub presiune, fie în faza gazoasă la circa 350°C, fosind în ambele cazuri catalizatori alcalini. Drept produse secundare se formează în cantităţi apreciabile oxid de mezitil, diaceton alcool şi produse de condensare superioare, din care se pot obţine prin hidroliză, cu soluţii diluate de hidroxid de potasiu, izo-foron şi acetonă.

Izo-foronul este un solvent excelent pentru diverse mase plastice şi în special pentru copolimerii de acetat şi clorură de polivinil. El poate fi întrebuinţat, de asemenea, ca produs intermediar pentru diverse sinteze, ca de exemplu la prepararea 3,3,5 — trimetilciclohexanolului şi a 3,3,5 — xilenolului.

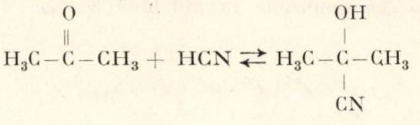
Mezitilena poate fi obţinută prin condensarea a trei molecule acetonă la temperaturi de 350...450°C şi la presiuni ridicate, folosind drept catalizator, acidul sulfuric care dă un randament de 40—60%, faţă de 15% cît se poate obţine cu alumină. Prin această sinteză s-a putut obţine dintr-un compus alifatic, uşor accesibil din petrol (acetonă) un compus aromatic valoros, care este mezitilena (1,3,5-trimetilbenzen).

Anhidrida acetică se obţine din acetonă prin cracare termică. Se formează întîi cetena, care dă prin reacţie cu acid acetic anhidrida acetică, conform reacţiei :



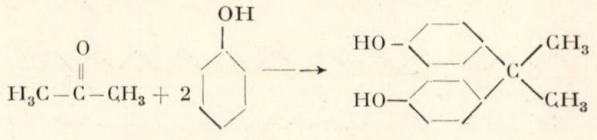
Prima reacţie este endotermă, iar cea de a doua exotermă. Ca produs secundar se formează metan, iar prin reacţii secundare se mai formează etilenă, oxid de carbon, hidrogen şi cocs, din cauza reacţiei de dehidrogenare, catalizată de tuburile metalice ale cuptorului de cracare. Această acţiune de dehidrogenare poate fi complet eliminată prin adăugarea cantităţilor mici de sulfură de carbon. Gazele ieşite din cuptor trebuie să fie răcite brusc, pentru a reduce cît mai mult descompunerea termică a cetonei. Timpul de contact este de 0,25—0,75 minute, iar temperatura folosită 700...850°C. Randamentele în cetonă se cifrează pînă la 80—86%. Peste 30 000 t/an acetonă sînt transformate cu ajutorul acestei metode în anhidridă acetică.

Aceton cianhidrină este materia primă pentru obţinerea esterilor metacrilici (plexiglas) şi se formează prin adiţionarea directă a acidului cianhidric la acetonă :



Reacţia trebuie să aibă loc la o temperatură de sub 25°C, pentru a putea evita cît mai mult formarea impurităţilor şi în vederea obţinerii randamentelor bune. Pentru fabricarea acetoncianhidrinei se introduc cantităţi stoechiometrice de acid cianhidric gazos în acetonă, care conţine o cantitate mică de soluţie de hidroxid de sodiu (300 ml soluţie 5% la 27,5 kg acetonă). Randamentul socotit la acetonă este de 90—92%, iar circa 88% socotit la acid cianhidric. Aceton cianhidrina brută se neutralizează cu acid sulfuric, sau acid fosforic, la temperaturi de pînă la —15C° în vederea evitării pierderilor. Produsul neutralizat se concentrează în vid, sau prin antrenare cu un gaz inert.

Bisfenol A (4,4-izopropiliden difenol) este cel mai nou produs intermediar de o mare importanţă, obţinut din acetonă. Acesta se fabrică prin condensarea unor molecule de acetonă cu două molecule de fenol :



Se foloseşte în cantităţi crescînde la fabricarea răşinilor epoxidice (epicote). Drept agent de condensare se întrebuinţează mai ales acid clorhidric. Randamentele cele mai bune se obţin după următorul mod de lucru : se amestecă 376 părţi fenol cu 58 părţi acetonă saturată cu acid clorhidric anhidru şi se agită la 20...40°C ; după 40 ore rezultă un randament de 84,9 %. Dacă se adaugă două părţi acid *p*-mercapto-propionic, se obţine după trei ore un randament de 97 %. Produsul brut se purifică, se neutralizează şi se distilă în vid.

011—2—122

FABRICAREA CICLOHEXANONOXIMEI Este prezentată o variantă îmbunătăţită a fabricării ciclohexanonoximei prin hidrogenarea nitrociclohexanului în prezenţa unui catalizator de Ag_2O într-un solvent inert. Procedeul descris constă în adăugarea la catalizator a unui promotor : hidroxid alcalin, bază de amoniu cvaternară sau săruri alcaline, în proporţie de 0,1—0,5 % din greutatea nitrociclohexanului.

011—2—123

FENOL ŞI ACETALDEHIDĂ Prin descompunerea hidroperoxidului de etilbenzen sub acţiunea unui catalizator electrofil, se obţine fenol şi ca produs secundar, acetaldehida.

011—2—124

PROCEDEU DE SEPARARE A *p*-FENILENDIAMINEI Se brevetează un procedeu de separare a *p*-fenilendiaminei dintr-un amestec obţinut la reducerea aminoazobenzenului cu Fe în mediu de acid mineral. Masa de reacţie conţine *p*-fenilendiamină, anilină, apă, produse secundare de reacţie, nămol de fier şi săruri anorganice.

Cantitatea de anilină trebuie să fie suficientă pentru distilarea întregii ape conţinute, sub formă de amestec azeotrop şi pentru dizolvarea întregii cantităţi de *p*-fenilendiamină, după distilarea apei.

Procedeul constă în neutralizarea acidului mineral, distilarea aproape a întregii cantităţi de apă sub formă de amestec azeotrop cu o parte din anilină ; *p*-fenilendiamina rămîne dizolvată în restul de anilină, iar nămolul şi sărurile minerale se depun. Soluţia de *p*-fenilendiamină în anilină, separată de nămol şi săruri este supusă unei distilări fracţionate. Se distilă mai întîi anilina, apoi *p*-fenilendiamina aproape pură. În reziduu rămîn impurităţile şi produsele secundare.

011—2—124

CLEI DIN DISPERSIE DE BITUM ŞI CAUCIUC Cleiul constă dintr-o dispersie apoasă din : 1 p cauciuc sintetic şi 1—9 p bitum (de exemplu asfalt) cu *p*H 9—14, temperatura de topire a bitumului 18 ... 71°C, penetraţia 30—200.

El se obţine prin amestecul intim (de exemplu într-o moară coloidală) a unui jet de dispersie de cauciuc sintetic (concentraţie 18—55 %, *p*H 10,5—14) cu un jet de bitum lichid.

Dispersia de cauciuc se obţine prin polimerizarea în mediu apos în prezenţa săpunului, a butadienei cu stirenul sau cu acrilonitrilul, cloroprenul sau cu sulfuri organice.

În clei se introduc mici cantităţi de dispersant eficace, precum şi substanţe de îngroşare, astfel că viscozitatea cleiului poate varia între 100—150 000 C. P.

011—2—126

SEPARAREA ANTRACENULUI ŞI CARBAZOLULUI PUR DIN ANTRACEN BRUT Antracenul brut este extras printr-un procedeu periodic sau continuu, de preferat la temperatura camerii, mai întîi cu toluen, apoi cu acetonă. Extractul acetonic este distilat şi carbazolul brut obţinut este extras cu toluen.

Extractul toluenic din carbazol brut este concentrat şi apoi întors pentru amestecare cu extractul toluenic din antracen brut.

Din 100 g antracen brut, conţinînd 44 % antracen, 37 % carbazol şi 12 % fenantren, se obţin 40 kg antracen de 97 % şi 35 kg carbazol de 97,5 %.

011—2—127

Chimie Analitică

DETERMINAREA FLUORULUI IN FĂINĂ DE OASE Pentru determinarea fluorului în făina de oase, 4—6 g substanţă se calcinează într-un creuzet de platină, la 650°C timp de cel puţin 2 ore.

Apoi conţinutul creuzetului se introduce într-un balon Claisen, se adaugă 30 mg acid percloric 70 %, 0,2 g sulfat sau perclorat de argint şi o cantitate mică de nisip de mare şi se distilă la 135 ... 137°C cu vapori de apă. 190 ml din distilat se face alcalin cu o soluţie de hidroxid de sodiu *n*, faţă de fenolftaleină, se neutralizează cu acid percloric *n*, şi apoi i se mai adaugă 5—6 picături de acid percloric, se completează pînă la 200 ml din soluţie, care trebuie să aibă un *p*H între 3—5, se pipetează 5 ml într-un balon cotat şi se adaugă 1 l soluţie tampon cu un *p*H = 3,1 şi 5 ml soluţie de salicilat de fier (preparată în modul următor : se dizolvă 0,75 g acid salicilic în apă şi se adaugă 25 mg soluţie de nitrat feric care conţine 0,608 Fe în 500 ml şi se completează pînă la 1 litru). După ce soluţia a fost completată pînă la 25 ml, se măsoară extincţia la 530 m μ, într-o cuvetă de 5 ml cu ajutorul unui spectrofotometru Bekman faţă de apa distilată. Concomitent se măsoară o probă fără fluor care conţine aceleaşi cantităţi de soluţie tampon şi salicilat de fier. Din extincţiunile acestei soluţii se scade extincţia probei de analizat. Diferenţa este o funcţie aproape liniară a conţinutului în fluor. Evaluarea rezultatelor se face cu ajutorul unei curbe de etalonare executată cu 0—12 ml soluţie de fluorură de sodiu, 1 ml conţinînd 10 γ F. Proba trebuie să fie ferită de lumină după adăugarea salicilatului de fier.

011—3—045

SORTAREA MOLECULELOR CU „SITE MOLECULARE". Anumiţi silicaţi de aluminiu au o structură afînată, datorită căreia ei pot forma aducţii cu diverse substanţe. Această proprietate poate fi folosită pentru separarea corpurilor chimice. Astfel, faniasita include între straturile de silicat ale cristalelor izoparafine, substanţe aromatice, şi derivaţii simpli ai naftalinei.

Chabazita avînd pori mai mici nu absorabe decît *n*-parafine şi molecule mici. Na-mordenita absoarbe molecule şi mai mici, ca parafine C_1—C_3, argon şi azot, Ca-mordenita absoarbe numai oxigen şi azot. Pe baza acestor fapte se pot executa separări cantitative chimice, ca de exemplu eliminarea *n*-parafinelor dintr-un amestec de izoparafine şi aromate, eliminarea alcoolilor sau a aminelor primare dintr-un amestec al lor cu derivaţi secundari etc.

011—3—046

METODE DE SEPARARE A PLUTONULUI DE URANIU S-a prelucrat un uraniu care a fost iradiat cu neutroni timp de un an şi apoi a stat în repaos timp de 3 luni. Întîi a fost calculat pe baza metodelor cunoscute cantitatea produselor de fisiune şi activităţile β şi γ. Din 20 g UO_3 s-a format o cantitate de $0{,}42.10^{-3}$ g ^{239}Pu, pe lîngă $0{,}57.10^{-3}$ g, alte produse de scindare.

S-au folosit două metode de separare. La prima metodă, proba a fost dizolvată în acid azotic şi plutoniul oxidat cu $NaBiO_3$ în stare hexavalentă, iar bismutul s-a precipitat sub formă de fosfat. Pu şi U rămîn în soluţie, pe cînd celelalte produse de scindare se precipită. Pu^{VI} se reduce apoi cu ajutorul hidrazinei la Pu^{III}, se adaugă din nou bismut şi se precipită sub formă de $BiPO_4$, care coprecipită cantitativ întreaga cantitate de Pu trivalent, impurificat cu cantităţi mici de U. Fosfaţii se transformă cu o soluţie de hidroxid de postaiu în hidroxizii respectivi, care se oxidează prin dizolvare în acid azotic concentrat, fierbinte. Se formează Pu^{IV} şi U^{VI} în soluţie, din care Pu^{IV} se extrage cu o soluţie benzenică de teonil-trifluoracetonă. Se recuperează mai mult de 60 % din Pu prezent.

La a doua metodă, după ce proba a fost dizolvată în HNO_3 concentrat, fierbinte, soluţia conţinînd Pu^{IV} şi U^{VI}

fiind 6 molar în HNO_3 trece printr-o coloană cromatografică de gel de silice. Niobiul şi zirconiul sînt reţinuţi în coloană aproape cantitativ. La eluat se adaugă cantităţi mici de Cu, La şi Zr ca vehicol şi apoi se introduce hidrogen sulfurat în soluţie. Se precipită împreună cu aceste metale o mare parte a produselor de fisiune nedorite. Filtratul se evaporă şi se oxidează cu HNO_3 în vederea obţinerii a Pu^{IV}. La extracţii cu teonil-trifluoracetonă benzenică, se obţine o soluţie care conţine Pu^{IV} şi Zr^{IV}. Plutoniul se separă de Zr prin tratarea soluţiei benzenice cu HNO_3 10 molar sau cu acid percloric. Se recuperează circa 90% din Pu prezent. Pu obţinut după prima metodă este lipsit de orice activitate β sau γ, pe cînd cel obţinut după a doua metodă rămîne slab contaminat.

011—3—047

DETERMINAREA MORFINEI IN OPIU. O suspensie apoasă de opiu se trimite printr-o coloană de sticlă umplută cu oxid de aluminiu acid, apoi se percolează cu apă şi eterii de morfină se determină prin precipitare. Morfina adăugată la opiu s-a putut determina destul de exact. Drept coloană se întrebuinţează un tub Allihn (15 a G 3) în care se introduc 8—10 g oxid de aluminiu acid cu apă distilată. Tubul se fixează cu ajutorul unui dop de cauciuc pe partea superioară a unui aparat de flotare după Witt. În vasul de flotare se introduce în prealabil un balon Erlenmeyer, avînd o capacitate de 100 ml. Se mojarează exact 1 g opiu cu 5 ml apă pînă la obţinerea unei mase omogene şi se introduce această cantitate în coloană, apoi se dă drumul încet la vid şi se lasă să picure extractul în balon. Coloana se spală într-un interval de 30 de minute, în total cu 35 ml apă în porţiuni de cîte 5 ml. La soluţia din balon se adaugă 4 ml soluţie amoniac 25%, se completează cu apă pînă la 40 g, se adaugă 0,25 g dinitroclorbenzen în 30 mla cetonă şi se lasă în repaos într-un răcitor timp de 6 ore. Eterii de morfină se filtrează printr-un creuzet filtrant din sticlă şi se separă întîi cu acetonă, apoi cu apă distilată şi se usucă la 70 ... 80°C, timp de 2 ore. Prin multiplicarea greutăţii cristalelor cu 63,2, se obţine conţinutul în morifăn în %.

La analiza tincturii de opiu, 10 ml din aceasta se evaporă pînă la 2—3 ml, se adaugă 5 ml apă şi se procedează ca în cazul precedent.

Din extractul de apă se cîntăresc pentru analiză 0,5 g.

011—3—048

DETERMINAREA COLORIMETRICĂ A LANOLINEI IN FIBRE, APE REZIDUALE ŞI PRODUSE TEHNICE. A fost elaborată o nouă metodă colorimetrică pentru determinarea lanolinei, care se bazează pe măsurarea intensităţii coloraţiei formate la adăugarea anhidridei acetice şi a acidului sulfuric. Aceşti compuşi reacţionează cu sterinele prezente în lanolină prin colorare în verde. Coloraţia formată devine după 5 minute stabilă pentru un timp mai îndelungat şi apoi se schimbă treptat în galben. Intensitatea coloraţiei este proporţională cu conţinutul în lanolină. Reacţia este foarte sensibilă, 0,2 mg lanolină pot fi încă bine determinate în 23 ml soluţie. La determinarea lanolinei se întrebuinţează o soluţie etalon, preparată din 55 ml soluţie de galben chinolin O (tabelă Schulz-Lehmann nr, 918) 2% şi 5 ml alizarin safirol SE (tabela Schulz-Lehmann nr. 1188) 1%. 1 ml din această soluţie corespunde exact coloraţiei formate de 4 mg lanolină.

Pentru determinarea rapidă a lanolinei în lînă, o cantitate exact cîntărită, de exemplu 2 g, se extrage sub reflux într-un balon, timp de circa 5 minute cu 40 ml cloroform. Exractul se filtrează după răcire şi o parte alicotă se întrebuinţează la determinarea colorimetrică. La lîne mai bogate în lanolină, se întrebuinţează circa o zecime din extract pentru colorimetrare, iar la lîne spălate se ia circa jumătate din extract. La 20 ml soluţie cloroformică uscată şi limpede (sau la o parte alicotă sau multiplă) se adaugă 4 ml anhidridă acetică, se agită şi se picură 1 ml acid sulfuric concentrat. Apoi se închide eprubeta cu un dop de cauciuc şi se agită sub răcire, pînă la răcirea completă. Coloraţia formată se compară după 5 minute cu soluţia etalon, folosind un colorimetru fotoelectric.

La determinarea lanolinei în apele reziduale se procedează în modul următor : în funcţie de concentraţia în lanolină, 10—20 ml apă reziduală se extrag prin agitare de două ori cu cîte 10—20 ml cloroform. Dacă straturile se separă greu se adaugă cîţiva ml soluţie concentrată de clorură de sodiu, apoi se filtrează soluţia cloroformică, se completează la 20—40 ml şi se procedează mai departe ca mai sus.

La determinarea lanolinei în produse tehnice sau preparate cosmetice şi farmaceutice, trebuie luată în considerare posibilitatea prezenţei colesterinei pure sau a alcoolilor aromatici din lanolină (colesterina, dihidrocolesterina, lanosterina, agnosterina) care cauzează tocmai această coloraţie. Prezenţa colestirenei pure se poate recunoaşte prin formarea coloraţiei albastre în probă, care apoi se transformă în albastru-verzui. Această coloraţie, spre deosebire de cea a lanolinei nu arată nici o florescenţă şi virează abea după o jumătate de oră în verde. Colesterina liberă dă o coloraţie roşie care virează prin violet spre albastru. Această coloraţie devine după un timp mai îndelungat albastră-verzuie. Ea este insolubilă în soluţie (20 ml cloroform, 4 ml anhidridă acetică, 1 ml acid sulfuric) şi se formează două straturi la şedere. Dacă se întrebuinţează anhidridă acetică în exces, nu se formează nici un precipitat şi soluţia poate fi supusă colorimetrării.

011—3—049

Agrochimie

O NOUĂ METODĂ DE INSILOZARE A FURAJULUI Iarba poate fi însilozată imediat după tăiere cu ajutorul metabisulfitului de sodiu.

Pierderi în substanţele proteice şi în carotină sînt minime şi produsul este lipsit de miros. În S.U.A. s-a întrebuinţat în acest scop în anul 1954, 8 000 t, iar în anul 1955, 25 000 t metabisulfit de sodiu.

011—7—011

STABILITATEA AZOTATULUI DE AMONIU Pentru a stabili explosibilitatea azotatului de amoniu, s-a uintreprins cercetări, atît cu substanţă chimic pură, cît şi cu produsul impur, utilizat ca îngrăşămînt. Aceste cercetări au arătat că produsul pur poate exploda la 227...344°C, la o presiune de 180—200 kg/cm² iar produsul impur la 114...350°C, la presiuni de 140—190 kg/cm². La adăugarea unor substanţe organice, temperatura critică creşte, însă creşte paralel şi sensibilitatea la presiune. Se pare că prezenţa substanţelor organice în îngrăşămînt pînă la o proporţie de 1,5%, nu poate provoca explozie la temperatura scăzută, însă riscul de explozie este mărit printr-un adaos de 25% piatră de var.

011—7—012

Biochimie şi medicamente

PROCEDEU DE SEPARARE A VITANIMEI B_{12} Vitamina B_{12} este separată sub formă cristalină din oricare materie organică care o conţine. Extractele apoase conţinînd vitamina B_{12} sînt adsorbite pe cărbune activ şi vitamina B_{12} este eluată cu soluţie apoasă de izo- C_3H_7OH sau cu soluţie apoasă de $(CH_3)_2CO$. Vitamina B_{12} este apoi adsorbită în pămînt de infuzoriu şi apoi eluată cu soluţie apoasă de sulfat de piridină de 10% la *p*H 5,5. *p*H-ul este adus la 9—9,5 cu ajutorul CaO, se îndepărtează $CaSO_4$, eluatul se extrage cu două volume de C_2H_5OH, se aduce *p*H-ul la 6 cu ajutorul H_2SO_4, se îndepărtează $CaSO_4$ şi se extrage cu volum egal de $(C_2H_5)_2O$.

Faza apoasă rămasă este supusă evaporării sau uscării în vederea utilizării pentru scopuri terapeutice.

Vitamina B_{12} cristalină se obţine dintr-un concentrat liofibilizat prin extracţie cu CH_3OH sau C_2H_5OH şi cromatografiere pe Al_2O_3. *p*H-ul soluţiilor conţinînd vitamina B_{12} se aduce la 6 cu HCl 5 *n* şi se evaporă în vid la 20°C. Reziduul este spălat cu $(CH_3)_2CO$ şi uscat în vid. Vitamina B_{12} este extrasă cu C_2H_5OH, care este distilat şi vitamina B_{12} este apoi recristalizată din soluţia apoasă de $(CH_3)_2CO$.

011—5—048

UN NOU MEDICAMENT CONTRA LEUCEMIEI Un nou compus 4-aminopirazol-3, 4, *d*-pirimidină a fost acceptat pentru în cercări clinice. Acesta este un antagonist al purinei şi a fost sintetizat, în mai multe faze, pornind de la acid 3-metil-4-nitropirazol-5-carboxilic. 011—5—049

GONILEPTIDINA O NOUĂ SUBSTANŢĂ ANTIBIOTICĂ VOLATILĂ. Din glanda cefalotoracică a unui păianjen sudamerican a fost izolată o nouă substanţă antibiotică volatilă, galbenă, cu p. t. 12°C. Aceasta constă dintr-un amestec de chinone, dintre care au fost identificate : 2,3 — dimetil—1, 4-benzochinonă, 2, 3, 5,-trimetil-1, 4-benzochinonă, 2, 5-dimetil-1, 4-benzochinonă şi 2, 3, 6,7-tetrametil-1, 4-naftochinonă. Compusul principal este 2, 3-dimetil-1,4-benzochinonă. Aceste chinone au arătat şi în încercări în vivo efecte foarte pronunţate contra diverselor microorganisme. Este de remarcat că tocmai aceste chinone cu structură chimică relativ simplă nu au fost încercate pînă în prezent în terapie.

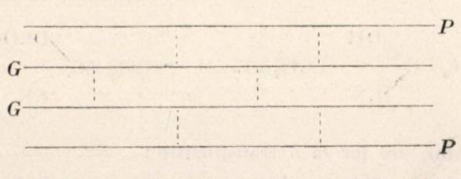
011—5—050

UN NOU COMPUS TUBERCULOSTATIC La încălzirea unei soluţii apoase sau alcoolică a izonicotinhidrazidei cu furfurol, se obţin cristale aciforme incolore. La încălzirea unei soluţii alcoolice de izonicotinhidrazidă cu furfurol în prezenţa acidului sulfuric concentrat, se formează plăci galbene, iar în prezenţa acidului clorhidric se formează ambele substanţe Compusul incolor (p. t. 218 ... 219°C) se transformă în compusul galben (p. t. 29,5°C) la încălzire în soluţie alcoolică, în prezenţa unui acid mineral, pe cînd compusul galben, se transformă din nou în cel incolor, la fierbere cu apă. Amîndoi compuşii sînt modificaţiile izonicotinhidrazidei furfurolului şi amîndoi arată acţiune tuberculostatică la o diluaţie de numai 1 : 20 000 000.

511—0—051

STRUCTURA CHIMICĂ A INSULINEI În urma cercetărilor recente, compoziţia chimică a insulinei a fost aproape complet elucidată. Insulina tratată cu 2, 4-dinitrofluorbenzen, înglobează în moleculă, şase radicali dinitrofenilici, şi anume cîte doi la fenilalanină, la glicină şi la lizină. Compuşii dinitrofenilaţi pot fi izolaţi după hidroliză. Prin oxidarea catenei disulfurice a cistinei cu acid performic, se formează cîte două catene lungi polipeptidice, catena *G*, care are ca grupă terminală glicina şi care nu conţine treonină, prolină, arginină, histidină şi fenilalanină şi catena *P*, care are o grupă terminală feninlalanină şi conţine toţi aminoacizii insulinei, înafară de izoleucină. Cele două catene pot fi separate pe baza diferenţei în solubilitate ; catena *P* este slab alcalină, pe cînd *G* este acidă şi solubilă într-o soluţie tampon la *p*H = 6,5.

Pe baza cercetărilor se consideră că structura cea mai probabilă a insulinei ar fi :



Cele patru catene sînt legate între ele prin catene transversale (arătate prin linii punctate) între radicali de glicină şi de fenilalanină. Locul acestor catene nu este însă elucidată cu siguranţă.

Prin hidroliza parţială cu acizi şi cu enzime proteolitice, urmată de o marcare cu 2,4 — dinitrofluorbenzen şi apoi prin hidroliza totală a peptidelor s-a putut elucida complet numărul şi secvenţa completă a catenelor *P* şi *G*. Catena *P* conţine 30 radicali de aminoacizi, avînd următoarea secvenţă :

— Fenilalanină-valină-asparagină-glutamină-histidină-leucină-cistină -glicină -serină -histidină- leucină- valină- acid glutamic- alanină- leucină- tirozină- leucină- valină- cisteină-glicină- glutamină- arginină- glicină- fenilalanină- fenilalanină- tirozină- treonină- prolină- lizină-alanină.

Catena *G* este mai scurtă şi conţine numai 21 radicali de aminoacizi, ai căror secvenţi au fost de asemenea exact determinaţi.

Pe baza determinării secvenţei aminoacizilor s-a putut determina formula brută chimică a insulinei (de vită), $C_{254}H_{377}N_{75}O_{75}S_6$, avînd o greutate moleculară de 5 733.

Acest rezultat însă nu este în concordanţă cu greutatea moleculară stabilită pe baza difracţiei cu raze X şi prin măsurarea presiunii osmotice. Prin amîndouă metodele s-a găsit o greutate moleculară de circa 11500. Această contradicţie poate fi rezolvată prin ipoteza că, două unităţi cu greutate moleculară 5733, conţinînd cîte două catene *G* şi *P* sînt unite între ele, printr-o catenă transversală disulfurică -S-S-.

011—5—052

Macromolecule

SINTEZA COMPUŞILOR MACROMOLECULARI CU OXID ŞI BIOXID DE CARBON Atît oxidul cît şi bioxidul de carbon pot fi folosiţi drept materii prime la sinteza compuşilor macromoleculari. Aceste procedee pot deveni foarte importante din cauza preţului foarte redus al acestor materii prime.

Prin condensarea bioxidului de carbon cu diamine se pot obţine derivaţii macromoleculari ai ureei, la temperaturi de 100...350°C la presiuni de pînă la 500 at, conform :

$$O=C=O + H_2N-(CH_2)_x-NH_2 + O=C=O + H_2N-(CH_2)_x-NH_2 + \ldots \rightarrow$$
$$\rightarrow O=C=N-(CH_2)_x-NH-CO-NH-(CH_2)_x-NH-\ldots + nH_2O$$

La acest procedeu rezultă aceiaşi compuşi care se obţin prin reacţia izocianaţilor bifuncţionali cu amine. Totuşi, condensarea cu CO_2 se pare a fi mai rentabilă, deoarece compuşii macromoleculari se obţin într-o singură fază.

Bioxidul de carbon poate fi copolimerizat cu etilenă, în prezenţa peroxizilor la presiuni de peste 100 at şi la temperaturi de 50...400°C. Se crede că se formează intermediari eteri vinilici, care se polimerizează mai departe cu etilenă. Dacă se folosesc la condensare hidrocarburi etilenice substituite, rezultă compuşi macromoleculari cu catene laterale, care au un punct de topire mai jos decît cei nesubstituiţi.

Prin copolimerizarea oxidului de carbon cu etilena, se obţin policetone macromoleculare, avînd următoarea formulă generală :

$$-(CH_2)_x-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_y-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_z-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$$

Drept catalizatori se întrebuinţează peroxizi. Produsele obţinute au proprietăţi termoplastice, care devin apoi la temperaturi mai ridicate, termorigide. Policetonele pot forma compuşi de adiţie cu amoniac care pot fi transformaţi prin hidrogenare în poliamine macromoleculare. Aceste poliamine se dizolvă limpede în acid acetic diluat şi pot fi folosite de exemplu drept liant la imprimarea textilelor cu pigmenţi ftalocianinici.

Diverse alte produse intermediare se formează din policetone prin reacţie cu amine primare, secundare şi terţiare, chinoline, hidrazine etc.

Prin reacţia unor alcalii şi formaldehide se formează compuşi care devin termorigizi la încălzire. Aceştia pot fi întrebuinţaţi de exemplu ca adezivi, la încleierea placajelor, sau la lipirea lemnului cu metale. 011—4—033

OBȚINEREA DE FIBRE PRIN FILARE DE POLIMERI SINTETICI ȘI ARTIFICIALI IN AMESTEC

Pentru îmbunătățirea capacității tinctoriale a fibrelor sintetice, în special nitrilpoliacrilice și poliesterice, se folosesc numeroase metode. Una din cele mai recente este introducerea în fibre a unei lumite proporții de polimeri artificiali, prin filarea unei soluții care conține cele două feluri de polimeri.

Se dizolvă astfel în dimetilformamidă nitrilul poliacrilic și acetatul de celuloză în concentrații globale de 16%, proporția de acetat față de polimer fiind de maximum 20%.

Dizolvarea se face mai ușor și mai complet decît în cazul nitrilului poliacrilic singur, iar viscozitatea soluției scade pe măsură ce crește proporția de acetat.

Filarea se face prin metoda umedă. Fibrele, comparativ cu fibrele nitrilpoliacrilice prezintă următoarele caracteristici :

— rezistența la rupere puțin mai redusă ;
— alungire nemodificată ;
— rezistența la rupere în stare umedă scade ;
— rezistența la îndoiri repetate scade ;
— capacitatea de vopsire se îmbunătățește ;
— modul de legare al acetatului cu nitrilul poliacrilic nu este pînă în prezent precizat.

Dintr-o fibră mixtă care conține 20 % acetat de celuloză, prin extracție cu acetonă timp de șapte ore se recuperează numai 7,5 %, iar după 14 ore 8,5 % acetat.

011—4—034

OBȚINEREA DE FIBRE ȘI FIRE PE BAZĂ DE COPOLIMERI NITRILACRILICI

Brevetul descrie obținerea fibrelor și firelor prin coagularea copolimerilor nitrilacrilici care conțin 50—98% nitrilacrilic și 2—50% stiren, acrilat de metil, acetat de vinil, dizolvați în dimetilnitrozamină.

Baia de coagulare este constituită dintr-o soluție de 20—25 % acetat de potasiu, 18% clorură de calciu, 40% clorură de zinc, sau 15% acetat de sodiu.

Fibrele se etirează în prealabil la temperatură ambiantă și apoi la cald și sînt lăsate să se destindă într-un mediu format de un fluid cald.

Fibrele au finețea de 1,5 den și prezintă ondulații foarte persistente.

011—4—035

OBȚINEREA DE POLIAMIDE NOI

Se obțin noi tipuri de poliamide pornind de la următorii diacizi :

a) diacizi avînd în molecula lor un ciclu tetrametilenic substituit, derivînd de la pinen (acid pinic, norpinic) ;

b) acid camforic care conține un ciclu pentametilenic substituit ;

c) derivați ai acizilor de mai sus.

Acești diacizi dau cu diferite diamine (penta, hexa, octo, decametilendiamine) poliamide a căror grad de polimerizare depinde de condițiile de polimerizare. Polimerizarea are loc încălzind la 150. . . 250°C, în atmosferă inertă, amestecul de diacizi și diamine, singur sau în prezență de ape.

Se poate, de asemenea, polimeriza sarea obținută prin încălzirea prealabilă a diaminelor cu diacizii.

011—4—036

METODE NOI IN DOMENIUL OBȚINERII FIBRELOR SINTETICE

Printre numeroasele metode noi folosite în domeniul fibrelor sintetice trebuie semnalate următoarele :

A. *In domeniul fibrelor poliesterice* : Prin înlocuirea acidului tereftalic cu acid 2,6 -naftalindicarbonic se obțin polimeri cu punct de topire cuprins între 255 ... 260°C și cu o capacitate bună de filare.

B. *In domeniul fibrelor polinitrilacrilice* :

a — Prin pulverizarea pe fibre a particulelor fine de oxid de aluminiu, se formează cu coloranți de alizarină lacuri care prezintă o rezistență ridicată la frecare ;

b — Se pot fila fibre polinitrilacrilice folosind metoda din topitură prin adăugarea în polimer a 30—40 % plastifiant în general dimetilformamidă. Filarea se face la presiune ridicată.

Plastifiantul poate fi adăugat direct la polimerizare.

Fibrele se etirează la rece și apoi se spală pentru îndepărtarea plastifiantului. Cu această ocazie capătă și ondulațiuni foarte puternice.

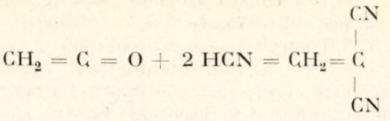
c — Fibrele polinitrilacrilice se pot obține prin filarea polimerului dizolvat în dimetilformamidă, folosind drept baie de coagulare o anumită fracțiune de petrol. Cum cele două lichide nu sînt miscibile, randamentul de recuperare al dimetilformamidei este foarte bun.

d — Se copolimerizează nitrilul acrilic cu monocloracetat de alil. Fibrele rezultate se tratează cu trimetilamină și se formează astfel grupe cvaternare de amoniu, care măresc în mod considerabil afinitatea fibrelor pentru coloranții acizi.

C. *In domeniul fibrelor vinilice* :

a — Se îmbibă fibrele vinilice cu anumite soluții de monomeri și se supun apoi la acțiunea radiațiilor X. Drept urmare, în locurile activate, se cuplează monomerii.

b — Sub denumirea comercială de darlan se produc fibre pe bază de nitril vinilidenic. Monomerul rezultă din condensarea cetenei cu acid cianhidric.



c — Fibrele teflon se filează amestecînd polimerul cu uleiuri de uns și presînd amestecul prin filiere.

Uleiul se îndepărtează la 350°C.

d — Fibrele polietilenice obținute din polimeri realizați la presiune redusă au o rezistență la rupere superioară fibrelor rezultate din polimeri realizați la presiune înaltă.

D. *In domeniul fibrelor minerale* :

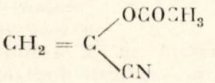
Se așteaptă apariția unei fibre pe bază de silicagel.

011—4—037

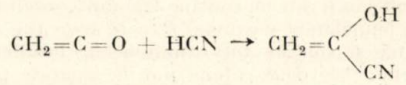
FIBRE PE BAZĂ DE COPOLIMERI AI NITRILULUI ACRILIC CU α-ACETOXI-NITRILACRILIC

Polimerii obținuți prin copolimerizarea nitrilului acrilic cu acetatul de vinil sînt solubili în acetonă și pot fi filați. Fibrele obținute au însă o stabilitate termică prea scăzută pentru a putea fi folosite în practică.

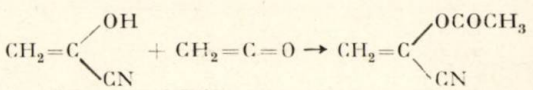
Atenția cercetătorilor a fost atrasă de posibilitățile de copolimerizare ale nitrilului acrilic cu α -acetoxi-nitrilacrilic, compus, care cuprinde în aceeași moleculă și structura nitrilului acrilic și a acetatului de vinil.



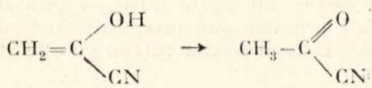
Produsul se sintetizează introducînd la — 60°C în prezență de etilendiamină, cetenă, în soluție eterică de acid cianhidric.



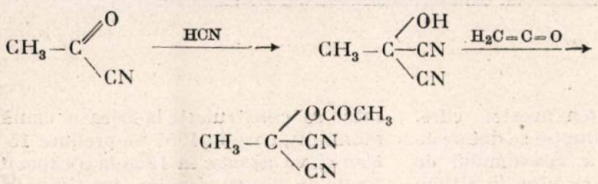
Acest compus intermediar, ca și alcoolul polivinilic, nu este stabil și, în cea mai mare proporție, se mai condensează cu o moleculă de cetenă.



Parțial, are loc la o transpoziție :



urmată de o condensare cu o moleculă de acid cianhidric şi apoi cu o moleculă de cetenă :



se obţine circa 80 % α metil, α acetoxi-dinitrilmalonic.

Copolimerii nitrilului acrilic cu α-acetoxi-nitrilacrilic, cu conţinut minim de 85 % nitril acrilic, au o stabilitate termică suficientă pentru a da fibre care pot fi folosite.

Fibrele se filează prin dizolvarea în dimetilformamidă şi sînt etirate ulterior în raport de 700 — 1200 %.

Ele prezintă următoarele caracteristici dinamometrice :

— Rezistenţă la rupere în starea uscată .... 3,03—4,6 g/den

— Alungirea la rupere în stare uscată .... 18 — 20 %

—Rezistenţă la rupere în starea umedă .... 90 % din rezistenţa în stare uscată.

011—4—538

Probleme diverse

FIZICA ŞI TEHNICA REACTOARELOR NUCLEARE Prin captarea unui neutron, nucleele izotopului cu greutatea moleculară 235 a uraniului se scindează în două părţi aproximativ egale, eliberînd, concomitent, pe lîngă alte particule, în medie 2,5 neutroni pe moleculă de ^{235}U. Fiecare dintre neutronii eliberaţi poate fi captat de un atom vecin, însoţind o nouă scindare. Astfel, se naşte o reacţie în lanţ, pe care se bazează funcţionarea reactoarelor nucleare de tipul iniţial.

În mod practic, numai o parte a neutronilor eliberaţi poate iniţia o nouă scindare pe de o parte, deoarece o parte a neutronilor scapă din reactor, iar o altă parte este captată, fără a cauza vreo scindare. Dacă o captare de neutron este urmată, sau nu, de o scindare, aceasta depinde de energia cinetică a neutronului. O captare fecundă are loc numai atunci cînd neutronii au fost încetiniţi cu ajutorul unei substanţe avînd o greutate atomică redusă, la care neutronii, prin ciocniri elastice, au pierdut cea mai mare parte a energiei cinetice.

Astfel de substanţe sînt numite moderatoare şi ele sînt introduse în reactoare care lucrează cu ^{235}U. Ca moderatoare se întrebuinţează apa, apa grea sau grafit. Drept combustibil se foloseşte uraniu natural, uraniu îmbogăţit mai mult sau mai puţin cu ^{235}U (uraniul natural conţine numai 0,7 % ^{235}U), plutoniu şi izotopul uraniului cu greutate atomică 233. Plutoniul se obţine din ^{238}U, iar ^{233}U din toriu.

Pentru reglarea funcţionării reactoarelor se întrebuinţează regulatoare din cadmiu, sau bor, sub formă de bare, care controlează frecvenţa fisiunii prin capacitatea lor foarte mare de absorbţie a neutronilor.

Ecuaţia critică a unui reactor este următoarea :

$$\eta \varepsilon p f P = 1$$

unde η înseamnă randamentul fisiunii, care indică numărul neutronilor eliberaţi la captarea unui neutron, la fisiune : ε este aşa numitul factor rapid de fisiune, un factor foarte mic, care se cifrează la reactoarele mai vechi la 1,03 ; p exprimă numărul neutronilor care sînt captaţi fără a cauza o fisiune nucleară şi este denumit şi factorul de scăpare ; f este un factor, care arată numărul neutronilor încetiniţi- care au fost captaţi de uraniu (şi nu de moderator) şi care se cifrează la 88 — 98 % ; în fine, factorul P arată numărul neutronilor scăpaţi din reactor (circa 10 %). După cum se poate vedea din ecuaţia de mai sus, produsul celor cinci factori trebuie să fie egal cu 1, pentru menţinerea continuă a reacţiei în lanţ.

Pe baza ecuaţiei critice se poate examina posibilitatea de funcţionare a unui reactor. La folosirea uraniului cu un conţinut ridicat în ^{235}U, p şi ε sînt mari. Cu cît mai puţini neutroni încetiniţi sînt absorbiţi în moderator, cu atît mai mare va fi numărul neutronilor, care iau parte la fisiune şi factorul f creşte, Cel mai bun moderator în acest sens este apa grea, rezultate mai slabe dă grafitul, iar apa este moderatorul cel mai puţin potrivit. Deci, pentru a obţine rezultate bune, există două alternative şi anume : ori se întrebuinţează apa grea scumpă, cu factorul f ridicat şi uraniul neîmbogăţit în ^{235}U ieftin, cu factorul p şi η mici, ori se foloseşte uraniul îmbogăţit în ^{235}U scump, cu factorul p mare şi apa drept moderator, cu factorul f mic. Un caz special constituie vechiul reactor heterogen cu grafit, la care se întrebuinţează, drept material fisionabil, uraniul natural. În acest caz însă, bilanţul de neutroni fiind foarte anevoios, volumul reactorului trebuie să fie mare, pentru a putea mări factorul P.

La cercetările referitoare la reactoare nucleare, problema principală o constituie rezistenţa materialelor de construcţie faţă de temperaturi şi presiuni înalte şi a neutronilor. Agentul de răcire serveşte de obicei în acelaşi timp ca moderator şi trece printr-un schimbător de căldură, în care se obţine abur pentru acţionarea unei turbine. La reactorul cu apă fierbinte, aburul necesar se formează chiar în interiorul reactorului.

Fizica reactoarelor nucleare se ocupă mai ales cu măsurarea directă a celor cinci factori a ecuaţiei critice, cu determinarea secţiunii active necesare realizării acestor factori, cu cercetarea coeficienţilor de temperatură ai factorilor — în special în legătură cu stabilirea sistemului şi cu fenomenele de inhibare (sau otrăvire), care împiedică funcţionarea normală a reactoarelor.

Pe baza acestor determinări s-a putut dovedi că un reactor cu uraniu natural neîmbogăţit (cu 0,7 % ^{235}U) şi cu apa ca moderator, îndeplineşte tocmai ecuaţia critică, însă atît de strîns, încît o folosire practică este imposibilă. Totuşi, la o îmbogăţire relativ foarte redusă, reactorul poate funcţiona. Calculele foarte complexe necesare determinării factorilor ecuaţiei critice au putut fi executate rapid cu ajutorul maşinilor de calcul electronice.

Durata de funcţionare a unui reactor depinde foarte mult de fenomenele de otrăvire. Acestea se manifestă prin faptul că, bilanţul de neutroni, la reactori mari devine subcritic, după cîteva luni. Cauza otrăvirii este acumularea unor produse de fisiune a uraniului, care au o secţiune de captare extrem de mare pentru neutroni, ca de exemplu samariul. De aceea, reactorul trebuie să fie de la început supradimensionat. Fenomenul de otrăvire este mult mai puţin pronunţat la reactoare mici, care pot funcţiona în continuu timp de mai mulţi ani. Înafară de otrăvire se manifestă şi o distrugere mecanică a barelor de uraniu, şi în special a învelişurilor metalice ale acestor bare.

De aceea, drept înveliş se întrebuinţează metale care reacţionează cu neutroni numai într-o măsură mică ca de exemplu aliaje de zirconiu. Efectul fluxurilor extrem de mari de neutroni se întrebuinţează în reactoare speciale, unde se obţin fluxuri de circa 10^{14} neutroni/s cm^2.

În privinţa dezvoltării viitoare a reactoarelor nucleare, una dintre problemele cele mai importante este întrebuinţarea uraniului natural, respectiv al izotopului ^{238}U care se găseşte în proporţie de peste 99 % în uraniul natural. Prin captarea unui neutron ^{238}U se transformă în ^{239}U, care prin transformarea radioactivă livrează neptuniu şi apoi plutoniul fisionabil, care poate fi folosit din nou la transformarea a ^{238}U. Acest gen de reactoare necesită un exces mare de neutroni. Pentru obţinerea unui bilanţ favorabl de neutroni a fost pus la punct aşa numitul reactor rapid care lucrează fără moderator, cu uraniu îmbogăţit sau cu plutoniu.

O nouă posibilitate de obţinere a unui bilanţ de neutroni mai favorabil îl reprezintă reactorul cu toriu, în care se obţine ^{233}U din toriu. La ^{233}U factorul η este cu circa 10 % mai ridicat decît la ^{235}U şi astfel acest fel de reactor are perspectivele cele mai interesante pentru viitor.

011—6—028

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE

Dezvoltarea gazeificării combustibililor solizi în U.R.S.S. În tehnica producţiei de gaz de generator în U.R.S.S. s-a obţinut un important şir de realizări, cum ar fi : creşterea debitului de gaz pe unitatea de suprafaţă a secţiunii generatorului, mărirea sortimentelor de combustibili gazeificabili, automatizarea producţiei, însuşirea tehnicii de producere a gazului cu o putere calorifică de circa 4 000 kcal/Nm³ din cărbuni cu granulaţie mică, prin suflaj cu abur şi oxigen sub presiune etc.

În U.R.S.S. funcţionează în momentul de faţă peste 2 000 de generatoare cu îndepărtarea mecanică a cenuşei şi în funcţie de tipul combustibilului, se obţin debite de 3 000—7 000 Nm³/h pentru un diametru al generatorului de 2,6—3m.

Gazeif.carea cărbunilor cu o granulaţie mică şi a prafului de cărbune care rezultă ca deşeu în prelucrarea mecanică a cărbunilor sub presiuni pînă la 20 at cu suflaj de aer şi abur sau de oxigen şi abur, duce la obţinerea de gaze cu o putere calorifică de 2 000 kcal/Nm³, respectiv 4000 kcal/Nm³. Datorită faptului că gazele obţinute rezultă sub presiune, procedeul menţionat permite pe de o parte gazeificarea combustibil.lor la locurile de extracţie. iar pe de altă parte, transportul gazelor rezultate la distanţe mari, cu ajutorul conductelor, fără a mai fi nevoie de comprimarea prealabilă a acestora

* * *

Prima uzină de zinc din R.D.G. În momentul de faţă se află în construcţie prima uzină de zinc din R. D. G., lîngă oraşul minier Freiberg din regiunea Karl-Marx-Stadt. Această uzină, care va folosi ca materii prime minereuri din regiune, va intra în producţie în anul 1959.

* * *

Fabrici de îngrăşăminte în Mexic. În Mexic se vor construi două noi fabrici de îngrăşăminte chimice. Una din ele a cărei construcţie a şi început, necesită o investiţie de 6 milioane dolari şi va produce 90 tone amoniac pe zi.

* * *

Construirea unei fabrici de negru de fum. Consumul anual al Braziliei este de circa 8 000 t negru de fum, cantitate ce este în întregime importată. Datorită acestei situaţii, guvernul brazilian a luat iniţiativa construirii unei fabrici proprii de negru de fum.

* * *

Dezvoltarea industriei aluminiului. În anul acesta, producţia mondială de aluminiu depăşeşte 3 milioane de tone, în timp ce în 1952, ea nu depăşea decît cu foarte puţin jumătatea acestei cifre. Această creştere de producţie se datoreşte unei creşteri masive a consumului de aluminiu, care, în timp ce pînă în ultimii ani manifesta tendinţa de dublare la fiecare 10 ani, acum tinde să se dubleze la fiecare 5 ani.

Creşterea producţiei de aluminiu se manifestă diferit în unele ţări şi a devenit în ultimul timp o problemă legată mai mult de existenţa unei surse de energie electrică ieftină, decît de aceea a materiilor prime.

Astfel, în Canada, care nu dispune de nici un fel de materii prime pentru industria aluminiului şi care îşi aduce bauxita şi alumina din Jamaica şi Noua Guinee, se produc în momentul de faţă 500 000 t/an aluminiu şi în scurt timp capacitatea de producţie va atinge 850 000 t/an. Acest lucru este posibil datorită preţului redus şi oarecum constant al kilowatorei (0,30— 0,50 franci francezi, faţă de 2 —4 franci în Franţa). În S. U. A., care produce în momentul de faţă 1,5 milioane tone aluminiu, au loc măriri de capacităţi importante de producţie la instalaţiile existente, în paralel cu construirea de noi unităţi.

În Guiana Olandeză, care dispune de importante cantităţi de materie primă, se va construi o uzină la 120 km de Paramarillos, cu o capacitate anuală de 40 000 tone aluminiu.

În Brazilia, unde bauxitele există în cantităţi impresionante, uzina Ouro Preto îşi măreşte capacitatea de producţie la 10 000 t/an.

Australia nu dispune pînă acum decît de o singură uzină de aluminiu, cu o capacitate de producţie de 13 000 t/an.

În India se construieşte, la Hirakud, o nouă uzină de aluminiu care va fi alimentată cu bauxite locale şi va avea o capacitate iniţială de producţie de 10 000 t/an.

Dintre toate statele europene, R. P. Ungară este ţara în care producţia de aluminiu a marcat cel mai important ritm de creştere ; prin construirea noii uzine de la Inota, producţia de aluminiu va depăşi 40 000 t/an. În Spania, prin mărirea capacităţii de producţie a instalaţiei existente s-a ajuns la o producţie de 10 000 t/an, iar în Norvegia, unde cea mai mare parte din alumina consumată provine din import, capacitatea de producţie anuală a crescut de la 90 000 la 160 000 t prin noile instalaţii de la Mosjoen şi Suundalsöra.

În Africa, proiectele dezvoltării industriei de aluniniu sînt şi mai spectaculoase. Dacă pînă acum bauxita de pe Coasta de Aur au asigurat producţia canadiană şi engleză şi nu au fost prelucrate local datorită lipsei de energie electrică, construirea noilor uzine hidroelectrice permit în momentul de faţă construirea de uzine de aluminiu. Astfel, în Camerun, întrucît lucrările barajului de la Sanoga sînt într-o fază avansată, se construieşte la Edea o uzină de aluminiu, care în 1957 va produce 15 000 t/an şi va ajunge în 1958 la o capacitate finală de 45 000 t/an, iar în Guineea se proiectează construirea unei uzine cu o producţie de 150 000 t/an care va fi alimentată cu energie de la centrelele hidroelectrice de pe fluviul Konkure. În Congo se proiectează de asemenea construirea de uzine de aluminiu, aşa încît continentul african va produce în viitor cîţiva ani peste 400 000 t/an aluminiu, cifra ce reprezintă dublul producţiei mondiale din anul 1929.

* * *

Folosirea produşilor macromoleculari ca materiale electroizolante. Consumul mondial al produşilor macromoleculari ca materiale electrolizolante în anul 1953 a fost următorul :

— cauciuc natural	4 000t
— cauciuc G.R.S.	2 800t
— Neopren	1 000t
— Poliizobutilenă	400t
— Policlorură de vinil neplastifiată	1 500t
— Polietilenă	800 t
— Nylon	100 t

Poliizobutilena serveşte la izolarea cablurilor plnă la 15 kV, iar nylonul, datorită preţului său ridicat este folosit în special la protecţia exterioară a cablurilor subţiri. Neoprenul, ignifug şi foarte rezistent la îmbătrînire în limite largi de temperatură (—40 . . . + 115° C), dar izolant mediocru este folosit în special la izolarea cablurilor necesare industriei chimice şi miniere. Policlorura de vinil serveşte la izolarea cablurilor ce funcţionează la tensiuni mai mici de 6 000 V, iar polietilena este folosită ca izolant pentru conductorii utilizaţi la curenţii de înaltă frecvenţă.

* * *

Folosirea tetranitrometanului ca agent oxidant în rachete. Tetranitrometanul a fost pentru prima dată folosit ca agent oxidant în rachetele de tip V2 în cursul celui de al doilea război mondial. Apoi, tetranitrometanul a fost folosit la o serie de rachete experimentale destinate cercetărilor. În comparaţie cu alţi agenţi oxidanţi, tetranitrometanul se comportă cel mai bine, întrucît asigură combustia completă şi cea mai rapidă a oricărei hidrocarburi. Inconvenientul principal al acestui oxidant este punctul său ridicat de congelare, iar încercările făcute pentru coborîrea acestui punct cu ajutorul diferitelor adaosuri nu au dat rezultate satisfăcătoare, amestecurile rezultate avînd o sensibilitate şi mai mare la explozie decît tetranitrometanul pur.

Folosirea policlorurii de vinil în construcţia barajelor. Pentru a asigura etanşeitatea barajelor de proporţii mari, constructorii au adoptat în ultimul timp sistemul construirii lor din blocuri suprapuse, fapt care permite contracţii, dilatări sau tasări, fără să se creeze fisuri.

Problema care s-a pus cu acest prilej, a fost aceea a găsirii unui material elastic şi etanş, care să umple rosturile dintre blocuri şi care să asigure în cazul deplasării acestora o etanşitate absolută. Pînă în prezent au fost folosite două materiale în acest scop, şi anume foi de cupru sau plăci de cauciuc. Cuprul care a dat rezultate foarte bune, este prea scump, iar cauciucul nu dă o siguranţă absolută deoarece este supus îmbătrînirii. Din aceste motive s-a căutat un al treilea material de etanşare şi se pare că policlorura de vinil prezintă cele mai multe calităţi. Rezistentă la gazele din atmosferă, la agenţii chimici corosivi şi la diverse alte produse dizolvante în apă ea rezistă şi la şocurile de temperatură şi la îmbătrînire. Experienţele făcute pînă acum au dat rezultate excelente şi se pare că sistemul acesta de etanşare va fi generalizat şi pentru alte tipuri de construcţii.

* * *

Costul reparaţiilor în industria chimică şi în alte ramuri industriale. Cu prilejul unui sondaj efectuat în S.U.A. asupra 542 întreprinderi mari din toate ramurile industriale, s-a constatat că 8,4 % din numărul total al salariaţilor întreprinderilor sînt afectaţi reparaţiilor. Atelierele de reparaţii reprezintă 1,4 % din suprafaţa totală construită a acestor întreprinderi.

Pe ramuri de producţie, problema reparaţiilor în industrie se prezintă în modul următor :

	% din totalul salariaţilor ocupaţi cu reparaţiile
Industria petroliferă	33,3
Industria chimică	12,5
Industria siderurgică	11,0
Industria cauciucului	7,8
Industria textilă	5,0
Industria electrotehnică	3,7
Industria constructoare de maşini	3,6
Industria de mecanică fină	2,7

Suprafaţa de atelier de reparaţie afectată pentru un meseriaş este de 13,8 m² în industria chimică, faţă de 6,6 m² în industria petroliferă, 17,3 m² în industria siderurgică, 7,7 m² în industria cauciucului şi 20,3 m² în industria textilă.

Personalul afectat reparaţiilor din întreprinderi variază după profilul acestora şi după gradul de automatizare şi mecanizare existent. În medie, acest personal se repartizează pe profesii, după cum urmează :

— meseriaşi	82,1 %
— funcţionari administrativi	3,2 %
— desenatori tehnici	1,9 %
— maiştri	8,1 %
— proiectanţi	1,2 %
— ingineri de şantier	0,7 %
— ingineri de conducere	1,8 %

Din costul total al reparaţiilor efectuate în cadrul întreprinderilor, materialele ocupă în medie 56 %, iar manopera circa 44 %.

Este de semnalat că reducerea costului reparaţiilor în industria chimică se realizează pe de o parte printr-o respectare strictă a condiţiilor regimului tehnologic, iar pe de altă parte prin reparaţii de preîntîmpinare a avariilor, care sînt mult mai ieftine decît acelea care provin dintr-o uzură totală a utilajelor.

* * *

Consumul mondial de cauciuc. Numărul articolelor confecţionate din cauciuc a atins cifra de 40 000, iar reparţitia consumului de cauciuc pe grupe de produse pe plan mondial se prezintă astfel :

— anvelope	60,6 %
— încălţăminte	6,7 %
— Latex	5,9 %
— alte întrebuinţări	26,8 %

În paralel cu creşterea sortimentului articolelor din cauciuc se observă şi o creştere proporţională a consumului pe cap de locuitor. Astfel, în R.F.G., consumul de cauciuc a crescut de la 2,8 kg pe cap de locuitor în anul 1954, la 3,3 kg în anul 1955.

* * *

Folosirea oxigenului în metalurgia neferoasă în U.R.S.S. Folosirea oxigenului în procesele de obţinere a metalelor neferoase din minereuri, constituie în U.R.S.S. o preocupare principală în vederea obţinerii unei producţii mai ridicate. Cercetările efectuate recent în această direcţie au arătat de exemplu, că la obţinerea nichelului din minereu, folosirea unui aer cu un conţinut de oxigen de 35 % măreşte productivitate cuprului de 1,7 ori iar consumul de cocs se micşorează cu 23 %. La obţinerea aglomeratului de staniu, folosirea unui aer cu 28 % oxigen măreşte, de asemenea, productivitatea cuprului, micşorînd totodată consumul de cocs.

Pe baza rezultatelor obţinute pînă acum în majoritatea combinatelor metalurgice s-au luat măsuri pentru mărirea capacităţi staţiilor pentru producerea oxigenului urmînd ca ele să intre în funcţie cu capacitatea maximă încă în cursul anului 1958.

* * *

Noi unităţi — noi procedee. Printre noile unităţi de amoniac sintetic ce vor intra în funcţiune în cursul acestui an în străinătate, şi a căror capacitate de producţie zilnică variază între 125 şi 250 t, menţionăm o uzină care foloseşte procedeul Chemico pentru absorbţia bioxidului de carbon. În locul trietanolaminei, se foloseşte o soluţie de 40 % carbonat de potasiu adusă la 93,3 °C ; datorită căldurii ce se produce la absorbţia bioxidului de carbon, această soluţie se încălzeşte la 135°C şi părăseşte coloana de absorbţie sub presiune pentru a trece în coloana de regenerare care se află la presiunea atmosferică. Bioxidul de carbon rezultat are o puritate de 97—98 %.

— O instalaţie pentru electroliza clorurii de sodiu care folosea cîteva sute de celule Hooker de 25 000 A, le-a înlocuit prin noi celule Hooker de tip S — 3 B care funcţionează sub o intensitate de curent de 30 000 A, fiecare celulă producînd o tonă de clor pe zi.

— O nouă instalaţie de acetilenă bazată pe procedeul de oxidare parţială a metanului B.A.S.F. este în curs de construcţie. Subprodusele acestei instalaţii vor fi folosite la fabricarea amoniacului şi a alcoolului metilic. Aceasta este a treia uzină de acest gen în S.U.A.

* * *

Evoluţia industriei chimice italiene Numărul întreprinderilor chimice a crescut în Italia de la 4 500 în anul 1938 la 5 500 în anul 1955, iar numărul lucrătorilor a crescut în aceeaşi perioadă de la 120 863 la 173 599. Indicele de producţie pentru produsele chimice a atins în anul 1955, 280 (1938 = 100) faţă de 195 care este indicele mediu al întregii industrii italiene.

Pe sortimente, creşterea producţiei este următoarea pentru produsele anorganice :

	1938	1955
— acid sulfuric	1 084 000 t	1 900 000 t
— clor	29 000 t	100 000 t
— hidroxid de sodiu electrolitic	32 000 t	110 000 t
— carbonat de sodiu	352 000 t	470 000 t
— amoniac (N_2)	93 000 t	350 000 t

Industria petrochimică italiană foloseşte gazul metan pentru obţinerea derivaţilor clorurati, a acidului cianhidric, a sulfurii de carbon, a nitrometanului şi a nitrilului acrilic. În afară de aceasta, noua uzină de la Ravenna, a cărei construcţie va începe în curînd şi pentru care investiţiile sînt apreciate la 29 milioane lire sterline, va produce 30 000 t/an cauciuc sintetic pe linia — acetilenă prin oxidarea parţială a metanului, — alcool etilic, butadienă, în paralel cu 350 000 tone îngrăşăminte azotoase. Disponibilul de olefine rezultat din procesul de cracare a petrolului a determinat efectuarea unui vast program de cercetări pentru valorificarea lor ; printre problemele cele mai interesante cercetate de institutul de chimie industrială din Milano, este de reţinut polimerizarea α-olefinelor pentru obţinerea de compuşi cu greutăţi moleculare ridicate. În regiunea Ragusa se va construi o a doua uzină petrochimică care va prelucra anual 250 000 t ţiţei şi va produce anual 6 000 t polietilenă, 200 000 t combustibili şi 10 000 m³ de gaze combustibile care vor fi lichidate şi livrate în butelii. Construcţia acestei uzine, a cărei instalaţii necesită 3 miliarde lire italiene, va începe în primele lunii ale anului 1957, iar intrarea în producţie este aşteptată în cursul lunii iunie 1958.

* * *

Evoluţia industriei chimice cehoslovace. Bazată pe valorificarea materiilor prime indigene, industria chimică cehoslovacă îşi dezvoltă necontenit producţia. Prin

cocsificarea huilei din bazinul Ostrova, industria chimică cehoslovacă dispune de o bază de materii prime pentru industria de coloranți și medicamente de sinteză, precum și de fenoli pentru produșii macromoleculari. În afară de huilă, ca bază de materii prime pentru industria de sinteză organică, se mai folosesc și ligniții și ozocherita din care se obțin gudroane și ceruri, materiale izolante și de acoperire. Negrul de fum livrat de industriea chimică cehoslovacă în trei sorturi : „Carborafin special", „Euscarbon" și „Carborafin C" este folosit la decolorarea zahărului, a uleiurilor, în rafinarea sucurilor de fructe, a glicerinei și ca absorbant pentru gaze.

Printre pigmenții minerali fabricați de industria cehoslovacă menționăm albul de titan, folosit în industria mătăsii, a cauciucului, a ceramicei și în cosmetică. Cianurile de sodiu și de potasiu sînt fabricate în cantități din ce în ce mai mari și folosite în galvanizare și în atelierele fotografice.

De asemenea, industria cehoslovacă produce cantități importante de fluoruri atît pentru necesitățile interne, cît și pentru export.

Industria farmaceutică și-a mărit în ultimul timp în mod considerabil sortimentul de produse de sinteză cît și de antibiotice. Cele peste 1 500 de produse farmaceutice cehoslovace corespunzînd ca puritate și eficacitate celor mai exigente farmacopei din lume și-au găsit numeroase debușee în străinătate. În paralel, industria chimică cehoslovacă a reușit să producă în cantități mari și la un grad de puritate corespunzător, un mare număr de reactivi pentru analiză, indicatori, coloranți pentru lame microscopice, hîrtii indicatoare, reactivi pentru industria fotografică etc.

Industria de mase plastice cunoaște, de asemenea, un grad de dezvoltare ridicat ; în afară de policondensate se produc și ,se exportă cantități importante de polimeri vinilici sub formă de obiecte prelucrate sau foi. De asemenea, pentru dezvoltarea agriculturii se produc îngrășăminte, insecticide, herbicide și fungicide.

* * *

Un nou îngrășămînt complex. La cererea viticultorilor și a cultivatorilor de legume un nou tip de îngrășămînt a fost recent pus în fabricație, sub numele de Bor-nitrofoska. Acest îngrășămînt are 12 % N_2, 12 % P_2O_5, 20 % K_2O și 2 %borax.

* * *

Aspecte economice în producția acidului azotic. Pentru oxidarea amoniacului și absorbția acidului azotic sînt în momentul de față posibile trei procedee, după presiunea care se folosește în sistem, și anume :

1 — Oxidarea amoniacului și absorbția oxizilor de azot, la presiune atmosferică ;

2 — Oxidarea amoniacului și absorbția oxizilor de azot la presiuni mai ridicate decît presiunea atmosferică ;

3 — Oxidarea amoniacului la presiune atmosferică urmată de comprimarea gazelor obținute și absorbția lor la presiuni mai mari decît presiunea atmosferică.

În general se poate spune că alegerea procedeului celui mai potrivit depinde de ponderea pe care o ocupă în optica proiectanților, costul instalației și cheltuielile de exploatare care sînt în funcție de costul utilităților, a catalizatorului, a manoperii etc.

Procedeul al doilea, de exemplu, în care instalația funcționează în ambele faze sub presiuni variînd între 4,2 și 7,7 at necesitînd investițiile cele mai mici, a găsit o largă întrebuințare în S.U.A., în timp ce în Europa, procedeul al treilea în care oxidarea amoniacului are loc la presiune atmosferică este cel mai preferat, datorită consumului mai redus de catalizatori de platină.

Comparînd cele trei procedee după volumul investițiilor și după cheltuielile de exploatare, stituația este următoarea :

	Investiții	Consum de energie	Consumul de oțel i noxidabil
— primul procedeu (pres. at)	1,0	1,0	1,0
— al doilea procedeu (la presiune)	0,89	7,2	0,54
— al treilea procedeu (combinat)	1,11	5,3	0,75

Ca funcționare, primul procedeu care nu necesită presiuni, este desigur cel mai simplu, dar ca investiții apare mai economic al doilea, în timp ce al treilea prezintă avantajele primului în ceea ce privește consumul de catalizator și randamentul la procesul de oxidare a amoniacului, la care se adaogă avantajele celui de al doilea în ceea ce privește randamentul de absorbție.

CRONICĂ

Din comunicările Academiei R.P.R.

24 septembrie 1956

1. *Acad. Gh. Spacu.* *Petre Spacu și Constanța Gheorghiu* : Contribuțiuni la studiul tiocombinațiilor. Tiomolibdați și tiowolframați complecși.

2. *B. Arventiev, M. Strul, H. Wexler și D. Cahane* : Sinteza și studiul unor ariltiouree. 5—Metil — și halogen-alfanaftil-tiouree.

3. *A. Miss și Silvia Iancu* : Noi metode de dozare a sulfatiazolului în prezența clorurilor, acidului sulfanilic și a altor impurități.

4. *Dan Costescu* : Constanta „P", un nou criteriu de sistematizare a produșilor macromoleculari.

★

În zilele de 26—27 noiembrie 1956 are loc la Paris al IV-lea simpoziom asupra analizei funcționale organice.

*

A IX-a expoziție tehnică 1957 va fi organizată la Londra de către Asociația Chimiștilor din industria lacurilor și vopselelor, în perioada 12—14 martie 1957. Cu acest prilej se vor prezenta publicului ultimele progrese realizate în industria lacurilor și vopselelor, cernelurilor de imprimerie, a noilor produse pe baze de linoleum și alte articole similare.

*

La Florența a avut loc între 18—21 septembrie 1956, al IV-lea Congres al Federației Internaționale a Asociațiilor de chimiști din industria textilă și de coloranți și al XXIX-lea Congres al Asociației chimiștilor din industria textilă.

Înființarea grupei de analiști în cadrul Filialei București

Chimia analitică impunîndu-se din ce în ce mai mult ca un factor important în rezolvarea multor probleme de producție, s-a luat inițiativa organizării unui grup de chimiști analiști, care să activeze în cadrul Secției de Chimie a Filialei București.

Prima ședință a avut loc la 28 septembrie 1956, asistența fiind formată din reprezentanți ai diferitelor institute de cercetări și de învățămînt care alcătuiesc comitetul grupei. În linii mari s-au discutat obiectivele pe care grupa de analiști urmează să le înscrie în planul de activitate pe trimestrul IV, și anume :

1. Colaborare prin verificare și control a proiectelor de STAS.

2. Conferințe lunare și comunicări cu caracter teoretic și practic în domeniul chimiei analitice.

3. Publicații și avizarea publicațiilor.

4. Studierea unui proces tehnologic în vederea stabilirii punctelor de control și a metodelor de control pe faze de fabricație, de la materia primă pînă la produsul finit.

5. Ținerea de cursuri de specializare.

6. Directive, îndrumări, asistență și recomandări pentru chimiștii analiști.

Toate aceste puncte au fost discutate mai pe larg într-o ședință ținută de biroul ales de comitet. Cu această ocazie s-a decis ca prima conferință a grupei de analiști, intitulată „Probleme și metode noi în chimia analitică" de ing. V. Bărcănescu, să fie ținută la 5 noiembrie 1956.

CITEVA EXEMPLE DE TEHNICĂ NOUĂ IN INDUSTRIA CHIMICA

Eforturile făcute de muncitorii, inginerii și tehnicienii din sectorul chimic, de la naționalizare și pînă astăzi, au avut ca efect dezvoltarea într-o măsură însemnată a industriei chimice în R.P.R., care în lumina Directivelor Congresului al II-lea P.M.R. este capabilă să valorifice multiplele și bogatele rezerve de materii prime din, țara noastră, prin chimizare.

Este cunoscut aspectul industriei chimice înainte de 1948, cînd cele cîteva întreprinderi chimice mai mari, ca: Nitrogen, Nitramonia, Uzinele Solvay, Mărășești sau Distileriile de lemn erau distruse, fie în urma efectelor războiului, fie de capitaliști și cînd, o serie de întreprinderi chimice mici, lucrau în condiții cu totul primitive din punct de vedere tehnic.

Astăzi, întreprinderile chimice au profile de producție bine determinate, sînt dezvoltate la capacități maxim economice, se comasează și reorganizează întreprinderile mici și nerentabile și însfîrșit se construiesc și se dau în exploatare noi uzine la capacități tehnologice și profile comparabile cu cele ale țărilor avansate industrial.

Cine cunoaște bine volumul de construcție și reconstrucție care s-a realizat și se realizează în sectorul chimic își poate da seama de cantitatea enormă de muncă ce a trebuit să fie depusă de la cercetare și pînă la realizarea construcțiilor capitale.

Chiar din momentul cînd s-a pus problema atît a reconstruirii, sistematizării și completării întreprinderilor chimice existente, cît și a construirii de noi unități, s-a pus și problema constituirii de organisme de cercetare, proiectare și construcție care să satisfacă aceste cerințe. Incontestabil, că în acel moment, erau foarte puțini specialiști care să corespundă condițiilor unui asemenea ritm și eforturile au fost cu atît mai deosebite cu cît timpul era foarte scurt.

In rezolvarea acestor sarcini urgente un ajutor prețios l-am primit din partea Uniunii Sovietice, ajutor care s-a manifestat sub toate formele, începînd de la documentare și procese tehnologice pînă la utilaje și asistență tehnică.

Cu ajutorul primit din partea Uniunii Sovietice s-au realizat, sînt în construcție și se vor realiza unități industriale cum sînt: cuptorul de feroaliaje, secția de corindon, uzina de acid sulfuric și superfosfat, uzina de sodă nr. 2, fabrica de antibiotice, uzina de sodă caustică electrolitică, uzina de amoniac și îngrășăminte azotoase, fabrica de medicamente de sinteză, ș. a.

Trebuie subliniat însă că ajutorul sovietic nu s-a concretizat numai prin volumul documentației, proiectelor, utilajelor și asistenței tehnice, dar și prin calitatea și înaltul lor nivel tehnic. Citățm în acest sens:

— forma rotundă a cuvei la cuptorul de feroaliaje, în loc de forma dreptunghiulară și prin care se reduc pierderile de căldură; de asemenea, așezarea electrozilor la aceeași instalație elimină așa zisa fază moartă, mărind producția cu 10 — 20%, iar alimentarea mecanizată a cuptorului reduce manopera cu 50%;

— la instalația de corindon, operațiile sînt complet mecanizate și automatizate asigurîndu-se o protecție a muncii ideală; astfel, sînt mecanizate complet liniile de pregătire a materiilor prime și de măcinare și chiar operația discontinuă de elaborare a topiturii de electrocorindon a fost mecanizată; în secția de măcinare și sortare a electrocorindonului, materialul parcurge toate fazele de măcinare, separare magnetică, clasificare, tratare chimică, calcinare și sortare complet mecanizată, eliminîndu-se total munca manuală; pentru a evita praful degajat în mod curent într-o secție de măcinare, se prevede măcinarea umedă, care deși mai complicată ca tehnologie, elimină pericolul pulberilor degajate;

— la uzina de acid sulfuric și superfosfat soluțiile tehnologice sînt complet noi în comparație cu uzinele existente și sînt concretizate prin mecanizarea transportului piritei, cîntărirea și dozarea automată a piritei, automatizarea alimentării cuptoarelor de prăjire, eliminarea mecanizată a cenușei de pirită, recuperarea gazelor de coș cu 0,1 — 3% SO_2 în sulfit de sodiu; introducerea unei instalații moderne pentru fabricarea acidului sulfuric pur — pro analisi — fabricarea continuă a superfosfatului simplu, recuperarea gazelor conținînd fluor ca fluosilicat de sodiu, însfîrșit fabricarea superfosfatului granulat;

— la uzina de sodă caustică electrolitică s-au prevăzut cele mai moderne procese tehnologice și utilaje, astfel: electroliza sării în celule cubice cu diafragmă filtrantă, de mare intensitate. Concentrarea leșiilor în faza finală în evaporatoare cu circulație forțată; redresarea curentului alternativ în curent continuu cu redresori de mercur; absorbția adiabatică a acidului clorhidric; utilaje confecționate din materialele cele mai moderne, ca oțeluri antiacide, vase emailate, faolit, carbat, etc și însfîrșit introducerea automatizării pînă la limita de rentabilitate;

— la noua uzină de amoniac și îngrășăminte azotoase: recuperarea căldurii din gazele arse se va face în recuperatoare termice, care dau vapori de apă la o presiune de 40 ata în loc de 10 — 13 ata; aburii obținuți sînt trimiși la centrala termoelectrică unde acționează turbogeneratorii electrici; la secția de purificare a gazului cu soluție cupro-amoniacală, energia soluției uzate comprimată la 325 ata este folosită în mașini speciale cu piston, care ajută la realizarea presiunii necesare leșiei proaspete ce se folosește în procedeul de spălare; pentru a evita purjarea gazelor de sinteză în atmosferă, s-a introdus procedeul de expansiune continuă; la secția de acid azotic diluat absorbția oxizilor de azot se va face la o presiune de 3,5 ata reducînd în acest fel volumul turnurilor și a încărcăturii lor, volumul specific de reacție micșorîndu-se de 10 — 20 de ori:

— la fabrica de antibiotice se realizează fermentarea în profunzime în fermentatoare de 50 m^3, cea mai mare capacitate din Europa, acestea fiind utilate cu cele mai moderne aparate de măsură și control; purificarea chimică se face prin extracție continuă, în contracurent: dozarea, umplerea și închiderea flacoanelor se face în mod automat, o singură mașină de umplere putînd scoate un flacon pe secundă.

Am dat numai cîteva exemple în spațiul restrîns al unui articol. Asemenea exemple pot fi nenumărate și ele se plasează chiar pe piese mai mici, sau pe operații izolate.

Considerăm că toate aceste noutăți tehnice pot fi cunoscute de cît mai mulți ingineri și tehnicieni din întreprinderi și institute și că cercurile A. S. I. T. pot organiza discuții tehnice în cadrul întreprinderilor proprii, beneficiare ale acestor lucrări, iar secțiile de specialitate A.S.I.T. trebuie să stabilească colaborarea între întreprinderi și institute diferite, fiindcă orice soluție nouă, de tehnică modernă, poate fi aplicată în producție, ducînd la o creștere a productivității, sau în final, la o reducere a prețului de cost.

KARAPETIANȚ M. H.: **Termodinamica chimică** Traducere din limba rusă, ediția II, Editura Tehnică, București, 1956, 538 pag. +170 fig.

Lucrarea lui M. H. Karapetianț, „termodinamica chimică" a apărut recent în ediția II-a după ediția revizuită, publicată la Moscova în anul 1953, prima ediție a acestei cărți tipărite în țara noastră în anul 1953, fiind repede epuizată.

Cartea este folosită în U.R.S.S. ca manual didactic și se adresează mai ales studenților din Institutele de Învățământ superior, dar prin vastul material pe care-l conține, cartea poate fi cu folos utilizată de ingineri din industrie, de cercetători științifici și de ingineri proiectanți din industria chimică de bază și în special din cea de prelucrare chimică a combustibililor, deoarece în carte se acordă o atenție deosebită termodinamicii sistemelor gazoase.

Lucrarea cuprinde XV capitole mari în care se expun în amănunt principiile teoretice ale termodinamicii chimice, dîndu-se în același timp numeroase exemple de calcul complet rezolvate, astfel ca să se deprindă viitorul specialist cu metoda de aplicare a teoriei la problemele practice. În afară de aceasta, cartea cuprinde nenumărate reguli empirice și semiempirice cu ajutorul cărora se pot face, într-un termen scurt, calculele necesare cu o exactitate suficientă pentru scopurile practice.

După ce se arată în primul capitol obiectul și metoda termodinamică și se dau cîteva noțiuni fundamentale și definiții, se trece în capitolul următor la expunerea principiului întîi al termodinamicii, adică principiul conservării și transformării energiei.

În capitolul următor se studiază efectele termice și capacitatea calorică (legea lui Hess, efectele termice standard, capacitatea calorică și variația efectului termic cu termperatura), iar în capitolul următor principiul al doilea al termodinamicii (esența principiului al doilea, entropia, interpretarea principiului al doilea și probabilitatea termodinamică de stare).

Potențialele termodinamice, potențialele chimice și condițiile generale de echilibru sînt expuse în capitolul V, iar sistemele omogene cu un singur component, în capitolul următor (gazul ideal și ecuațiile de stare ale gazului real, fugacitatea — funcție de presiune cu ajutorul căreia se simplifică mult calculele complicate ale ecuațiilor de stare ale gazelor reale — destinderea laminară etc.

Capitolul VII este consacrat sistemelor eterogene cu un singur component.

Se studiază aici relația între temperatură și presiune la echilibrul de faze, metodele pentru calculul relației între presiunea vaporilor saturați și temperatură, starea critică, capacitățile calorice ale fazelor coexistente și căldurile transformărilor de faze etc.

Soluțiile, echilibrul soluție binară — component pur și echilibrul soluție — soluție în amestecurile binare, sînt studiate în capitolele VIII, IX și X, care au fost complet refăcute față de ediția precedentă.

Se dau cîteva noțiuni fundamentale și definiții despre soluții, despre mărimile parțial molare și despre capacitățile calorice și entalpiile în soluții. Se studiază apoi soluțiile ideale, adică soluțiile formate din substanțe asemănătoare în ce privește compoziția chimică și proprietățile fizice. În continuare se studiază echilibrul soluție binară-component pur (relația între temperatură și concentrație, între presiune și concentrație etc.) și în sfîrșit echilibrul soluției-soluție în amestecuri binare (echilibru lichid-vapori pentru lichide complet miscibile la presiuni joase și la presiuni înalte, separarea componenților soluției, echilibrul în sistemele cu lichide parțial miscibile, echilibru gaz-gaz etc).

Pentru a elucida problemele legate de echilibrele sărurilor, în capitolul XI se expun echilibrele de fază în sistemele ternare și cuaternare. Se arată aici modul cum se face reprezentarea compoziției sistemelor cu trei și patru componenți, se studiază echilibrul lichid-solid în sistemele cu trei componenți, solubilitatea reciprocă a trei lichide, echilibrul lichid-vapori în sistemele ternare etc.

Activitatea, care înlocuiește concentrația în ecuațiile ce caracterizează echilibrul sistemelor reale, unde și presiunea poate fi înlocuită prin fugacitate, se studiază în capitolul următor.

După ce se dau aici noțiuni fundamentale și definiții despre activitate, care prin analogie cu fugacitatea poate fi definită ca fiind concentrația eficientă la care o soluție ideală capătă proprietățile termodinamice ale soluției reale, se trece la expunerea metodelor folosite pentru calculul activității.

În capitolul XIII se studiază constanta echilibrului chimic și variația potențialului izobar, iar în capitolul următor echilibrul chimic.

În aceste două capitole se expune modul în care se determină variația potențialului izobar prin efectuarea reacției într-un element galvanic, influența temperaturii asupra constantei temperaturii, asupra constantei de echilibru, echilibru chimic și legea căldurii, calculul echilibrului după valorile absolute ale entropiei, influența diferiților factori asupra gradului de conversie al reacției etc.

Ultimul capitol al cărții tratează despre bazele calculului cuanto-statistic al funcțiilor termodinamice și al echilibrului chimic, cu ajutorul datelor spectroscopice.

Cartea conține în text ca și în anexă nenumărate tabele practice cu principalele proprietăți ale unor serii de substanțe, multe figuri și nenumărate diagrame, astfel ca să ușureze însușirea materialului expus. **Ing. L. B.**

Pentru a veni în sprijinul cititorilor din întreaga țară, lucrători de pe șantierele de construcții, din întreprinderi, din agricultură, instituții economice, administrative, sanitare, de învățămînt etc. — care doresc să-și procure cărțile de care au nevoie, a luat ființă în București

LIBRĂRIA „CARTEA PRIN POȘTĂ"

Adresîndu-vă Librăriei „Cartea prin poștă" *puteți obține contra ramburs lucrări din orice domeniu de activitate.*

Pentru a vă informa asupra lucrărilor care vă interesează, cereți la „Cartea prin poștă" *București, B-dul Schitu Măgureanu Nr. 6 sau oricărei alte librării din țară, liste de cărți noi apărute.*

Librăria „Cartea prin poștă" *răspunde la toate comenzile primite.*

„REVISTA DE CHIMIE" organ al Ministerului Industriei Chimice și al Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. — Redacția: București str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telef: 3.57.23 și 3.07.30 Administrația și Căsieria: Calea Victoriei nr. 118, Raion I. V. Stalin. — Revista este editată de „ASIT". — Abonamentele se primesc la sediile filialelor și subfilialelor A.S.I.T. din întreaga țară precum și prin responsabilii cercurilor A.S.I.T.. Instituțiile pot achita abonamentele pentru biblioteci și cabinetele tehnice în contul nostru de virament: Consiliul Central ASIT 0 1012 B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin, București. Tarif pentru întreprinderi lei 90 anual; — Tarif pentru muncitori, tehnicieni și ingineri lei 30 anual: — Prețul unui exemplar 5 lei,

CĂTRE CITITORI

În vederea îmbunătățirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacție invită toți inginerii, chimiștii și tehnicienii care activează în industrie, să trimită redacției spre publicare, lucrările lor științifice și practice.

Profesorii, conferențiarii și asistenții învățământului superior sînt rugați să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor și în special lucrările legate de industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugați a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză, etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective și să conțină propuneri de îmbunătățire a proceselor tehnologice și a indicilor tehnico-economici și studii privind reducerea prețului de cost.

Articolele care conțin lucrări documentare de sinteză asupra unei probleme pe bază de literatură, trebue să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucrărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective.

1. Lucrări originale maximum 15 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experiența practică din industrie, maximum 12 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

3. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 14 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

4. Aparate sau instalații noi, propuneri de automatizare și mecanizare, maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

5. Lucrări de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

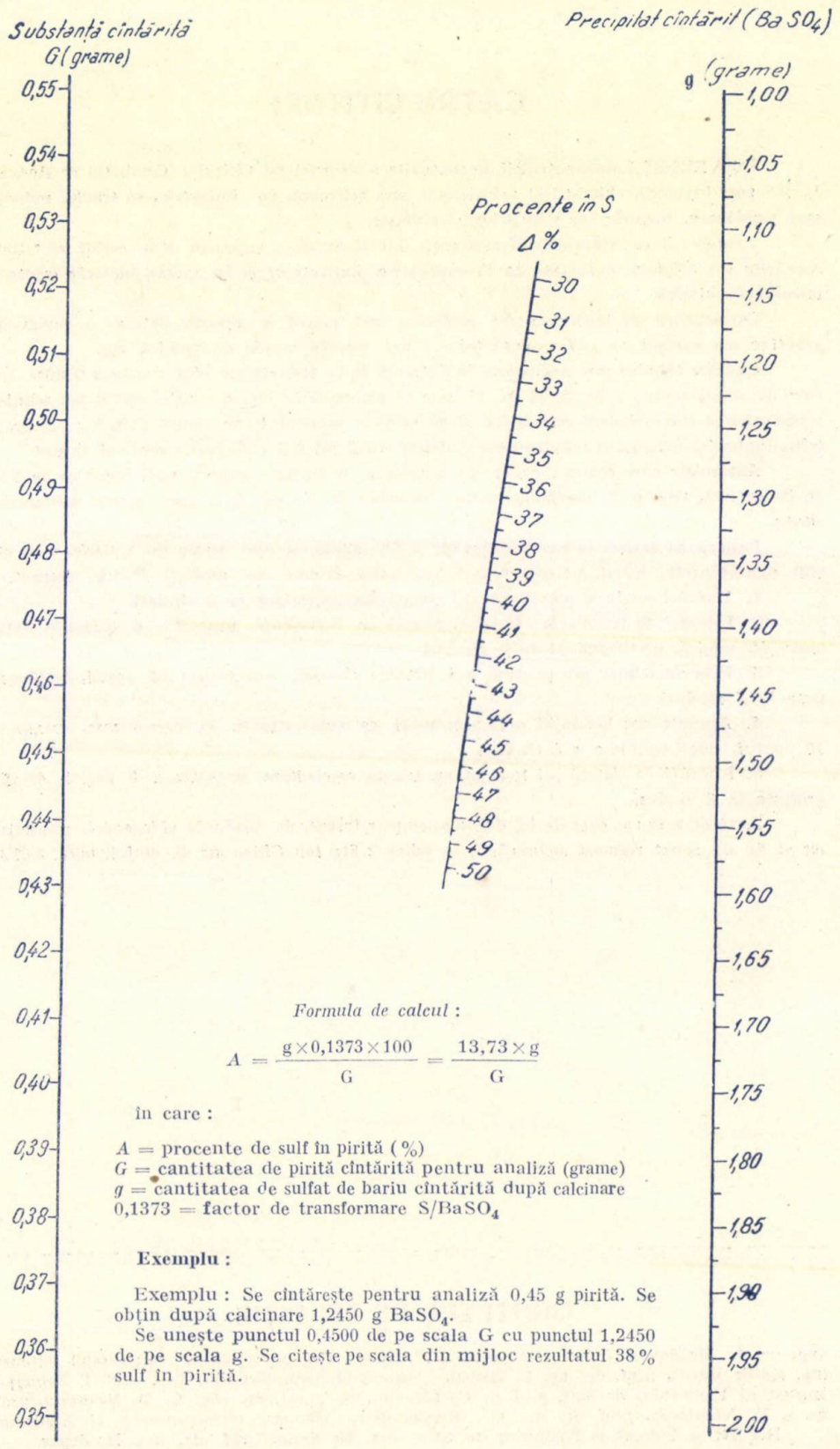
Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoțite de desenele și legendele respective, cît și de un scurt rezumat al lucrării, la adresa; Str. Ion Ghica nr. 3, etaj. I, telef. 3.07.30

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **St. Lupan**, redactor responsabil adjunct, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, — laureat al Premiului de Stat, conf. **I. Drimuș** — laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **C. Liteanu**, acad. prof. dr. ing. **C. D. Nenițescu**, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu** — membru corespondent al Academiei R.P.R. și laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

Nomograma privind determinarea sulfului din pirită

Dr. O. Frehden şi Ing. Sara Heller



Formula de calcul :

$$A = \frac{g \times 0{,}1373 \times 100}{G} = \frac{13{,}73 \times g}{G}$$

în care :

A = procente de sulf în pirită (%)
G = cantitatea de pirită cîntărită pentru analiză (grame)
g = cantitatea de sulfat de bariu cîntărită după calcinare
0,1373 = factor de transformare $S/BaSO_4$

Exemplu :

Exemplu : Se cîntăreşte pentru analiză 0,45 g pirită. Se obţin după calcinare 1,2450 g $BaSO_4$.

Se uneşte punctul 0,4500 de pe scala G cu punctul 1,2450 de pe scala g. Se citeşte pe scala din mijloc rezultatul 38 % sulf în pirită.

CĂTRE CITITORI

IN VEDEREA îmbunătățirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacție invită toți inginerii, chimiștii și tehnicienii care activează în industrie, să trimită redacției spre publicare, lucrările lor științifice și practice.

Profesorii, conferențiarii și asistenții învățământului superior sînt rugați să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor și în special lucrările legate de industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugați a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză, etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective și să conțină propuneri de îmbunătățire a proceselor tehnologice și a indicilor tehnico-economici și studii privind reducerea prețului de cost.

Articolele care conțin lucrări documentare de sinteză asupra unei probleme pe bază de literatură, trebue să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucrărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective.

1. Lucrări originale maximum 15 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experiența practică din industrie, maximum 12 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
3. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 14 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
4. Aparate sau instalații noi, propuneri de automatizare și mecanizare, maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
5. Lucrări de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

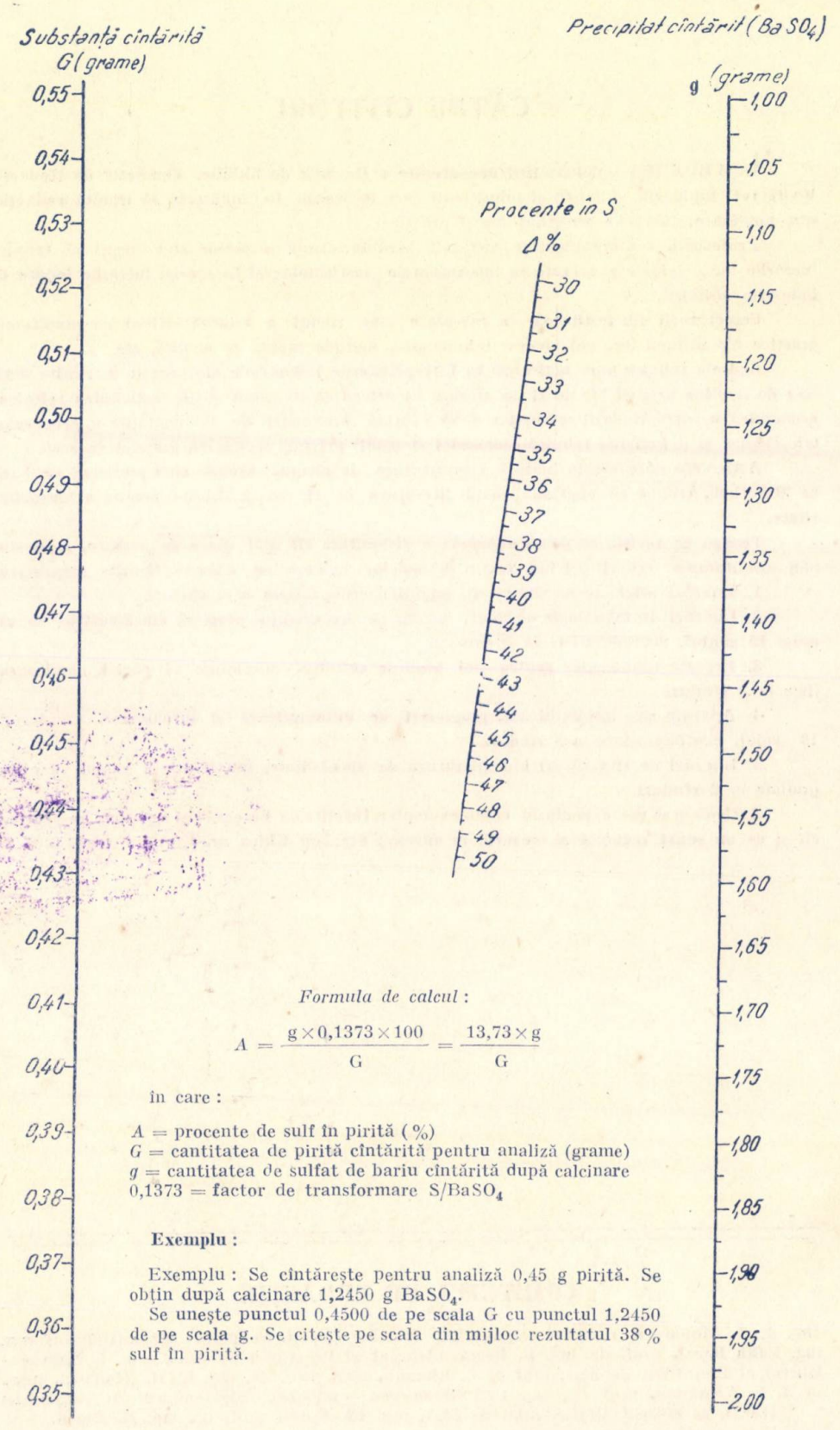
Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoțite de desenele și legendele respective, cît și de un scurt rezumat al lucrării, la adresa; Str. Ion Ghica nr. 3, etaj. I, telef. 3.67.30

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **St. Lupan**, redactor responsabil adjunct, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, — laureat al Premiului de Stat, conf. **I. Drimuș** — laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **C. Liteanu**, acad. prof. dr. ing. **C. D. Nenițescu**, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu** — membru corespondent al Academiei R.P.R. și laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

Nomograma privind determinarea sulfului din pirită

Dr. O. Frehden și Ing. Sara Heller



Formula de calcul :

$$A = \frac{g \times 0{,}1373 \times 100}{G} = \frac{13{,}73 \times g}{G}$$

în care :

A = procente de sulf în pirită (%)
G = cantitatea de pirită cîntărită pentru analiză (grame)
g = cantitatea de sulfat de bariu cîntărită după calcinare
0,1373 = factor de transformare $S/BaSO_4$

Exemplu :

Exemplu : Se cîntărește pentru analiză 0,45 g pirită. Se obțin după calcinare 1,2450 g $BaSO_4$.

Se unește punctul 0,4500 de pe scala G cu punctul 1,2450 de pe scala g. Se citește pe scala din mijloc rezultatul 38 % sulf în pirită.

E. 1446

KAT

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI CHIMICE ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R. P. R.

Documentare Tehnică
BUCUREŞTI
TAUSCH - ÉCHANGE

12

1956

S U M A R

Pag.

I. V. Robu : Câteva considerații asupra relațiilor de echilibru în sistemele binare parțial miscibile (Nota I) 681
I. Ciolan : Echilibrul lichid-solid în sisteme ideale. Aplicație la amestecurile de xileni . 690
C. Superceanu : Asupra chimismului montebrasitelor 694
M. D. Mezincescu și *E. Cristea* : Celulă pentru dozări bazate pe microdifuziune 697
G. Spirescu și *Ş. Marinescu* : Refractometru diferențial continuu pentru controlul proceselor de distilare 700
M. Löbel : Considerații cu privire la organizarea documentării în chimie 705
CRONICĂ 709
LABORATOR
P. Spacu și *C. Bejan* : Contribuții la studiul dozării sulfamidelor 711
M. Ionescu și *M. Ferando* : Asupra metodelor de determinare a lipidelor în materiile vegetale 718
NOTE 721
DOCUMENTARE 727
NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE 735
INDEX ALFABETIC 738
RECENZII

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

И. В. Робу: Некоторые соображения в связи с соотношениями равновесия в частично смешивающихся бинарных системах (Заметка I) 681
И. Чолан: Равновесие жидкость - твердое тело в идеальных системах. Применение к смесям ксиленов 690
К. Суперчану : О химизме монтебразитов 694
М. Д. Мезинческу и *Е. Кристя:* Ячейка для дозировок основанных на микродиффузии 697
Г. Спиреску и *Ш. Маринеску:* Дифференциальный рефрактометр непрерывного действия, для контроля процессов дестилляции 700
М. Лобель : К вопросу организации химической документации 705
ХРОНИКА 709
ЛАБОРАТОРИЯ
П. Спаку и *К. Бежан* : К вопросу изучения дозировки сульфамид 711
М. Ионеску и *М. Ферандо:* О методах определения липидов в растительных веществах 718
ЗАМЕТКИ 721
ДОКУМЕНТАЦИЯ 727
ЗАРУБЕЖНАЯ ЭКОНОМИКА И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ 735
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ 738
РЕЦЕНЗИИ

S O M M A I R E

Page

I. V. Robu : Quelques considérations sur les relations d'équilibre dans les systèmes partiel miscibles (Note I-ière) 681
I. Ciolan : L'équilibre liquide-solide dans les systèmes idéales. Application aux mixtures des xylènes 690
C. Superceanu : Sur le chimisme des montebrasites 694
M. D. Mezincescu et *E. Cristea* : Cellule pour dosage par microdiffusion 697
G. Spirescu et *Ş. Marinescu* : Réfractomètre differentiel continu, pour le contrôle des procés de distillation 700
M. Löbel : Considérations sur l'organisation de la documentation en chimie 705
CHRONIQUE 709
LABORATOIRE
P. Spacu et *C. Bejan* : Contributions à l'étude du dosage des sulfamides 711
M. Ionescu et *M. Ferando* : Sur les méthodes de dosage des lipides dans les substances végétales 718
NOTES 721
DOCUMENTATION 727
NOTES ECONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES 735
TABLE ALPHABÉTIQUE 738
RECENSIONS

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

I. V. Robu : Einige Erwägungen über die Gleichgewichtskorrelationen in binären, teilweise löslichen Systemen I-e Notiz 681
I. Ciolan : Das Gleichgewicht fest-flüssig in idealen Systemen, anwendbar für Xylol-Mischungen 690
C. Superceanu : Über den Chemismus der Montebrasiten 694
M. D. Mezincescu u. *E. Cristea* : Zelle für analytische Bestimmungen, die auf Microdiffusion beruhen 697
G. Spirescu u. *Ş. Marinescu* : Kontinuierliches Differenzial-Refraktometer zur Überwachung der Destillationsprozesse 700
M. Löbel : Erwägungen über die Organisierung der Dokumentation in der Chemie 705
CHRONIK 709
LABORATORIUM
P. Spacu u. *C. Bejan* : Beitrag zum Studium der Bestimmung von Sulfonamiden . . . 711
M. Ionescu u. *M. Ferando* : Über die Bestimmungsmethoden der Lipoiden in pflanzlichen Stoffen 718
NOTIZEN 721
DOKUMENTATION 727
KURZBERICHTE AUS DER INTERNATIONALEN CHEMIEWIRTSCHAFT UND INDUSTRIE 735
NAMENSVERZEICHNIS 738
RENZENSIONEN

I. V. Robu: **Cîteva considerații asupra relațiilor de echilibru în sistemele binare parțial miscibile** (Nota I)

Din analiza termodinamică a sistemelor binare parțial miscibile reies unele relații noi care lărgesc domeniul cunoștințelor asupra solubilității acestor sisteme.

Drept aplicare a uneia din relațiile deduse, se indică o metodă de determinare

И. В. Робу: **Некоторые соображения в связи с соотношениями равновесия в частично смешивающихся бинарных системах (Заметка I).**

На основе термодинамического анализа частично смешивающихся бинарных систем выводятся новые соотношения, расширяющие круг знаний в области растворимости этих систем.

I. V. Robu: **Einige Erwägungen über die Gleichgewichtskorrelationen in binären, teilweis löslichen Systemen (I-e Notiz).**

Die termodinamische Analyse der binären, teilweis löslichen Systeme, führt zu einigen neuen Gesetzmässigkeiten und zur Erweiterung der Kenntnisse über diese Systeme.

Als Anwendung einer der Gesetzmäs-

I. Ciolan: **Echilibrul lichid-solid în sisteme ideale — Aplicație la amestecurile de xileni.**

Se dă o metodă de calcul pentru determinarea echilibrului de faze solid-lichid în soluții ideale.

И. Чолан: **Равновесие жидкость-твердое тело в идеальных системах. Применение к смесям ксиленов.**

Дается расчетный метод определения равновесия фазового равновесия жидкость-твердое тело в идеальных растворах.

I. Ciolan: **Das Gleichgewicht fest-flüssig in idealen Systemen, anwendbar für Xilol-Mischungen.**

Es wird eine Berechnungsmethode für die Bestimmung des Phasen-Gleichgewichts fest-flüssig in idealen Lösungen angegeben.

C. Superceanu: **Asupra chimismului montebrasitelor**

În această notă se dau compoziția chimică, analiza spectrografică și caracteristicile geochimice și mineralogice ale montebrasitului (Li, Na) Al (OH,F) PO_4, mineral din grupa ambligonitului, care

К. Суперчану: **О химизме монтебразитов.**

В статье описывается химический состав, спектрографический анализ и геохимическая и минералогическая характеристика монтебразита (Li, Na) Al (OH, F) PO_4, минерал из группы ам-

C. Superceanu: **Über den Chemismus der Montebrasiten.**

In dieser Note werden die chemische Zusammensetzung, spektrografische Analyse und geochemisch-mineralogische Charakteristiken des Montebrasits (Li,Na)Al (OH, F)PO_4, ein Mineral aus der Ambli-

---

M. D. Mezincescu și Elena Cristea: **Celulă pentru dozări bazate pe microdifuziune**

În cadrul acestui articol, autorii prezintă o celulă de difuziune care prezintă avantaje importante față de celula Wüst [3]. Se dau rezultatele unor dozări de amoniac făcute cu această nouă celulă.

М. Д. Мезинческу и Е. Кристя: **Ячейка для дозировок основанных на микродиффузии.**

Авторы дают описание диффузионной ячейки, обладающей значительными преимуществами по сравнению с ячей-

M. D. Mezincescu und Elena Cristea: **Zelle für analytische Bestimmungen, die auf Mikrodiffusion beruhen.**

In diesem Artikel, beschreiben die Verfasser eine Diffusionszelle, welche wichtige Vorteile gegenüber der Zelle Wüst [3] hat. Es werden die Ergebnisse

---

Georgeta Spirescu și Ș. Marinescu: **Refractometru diferențial continuu pentru controlul proceselor de distilare.**

Articolul cuprinde descrierea primului refractometru diferențial construit în R.P.R. aparat utilizat pentru analiza continuă a fracțiunilor obținute în procesele de distilare.

Жеоржета Спиреску и С. Маринеску: **Дифференциальный рефрактометр непрерывного действия, для контроля процессов дестилляции.**

В статье дается описание первого дифференциального рефрактометра, созданного в РНР, применяемого для непрерывного анализа фракций получаемых в процессе разгонки.

Georgeta Spirescu und Ș. Marinesu: **Kontimuirliches Differential-Refraktometer zur Überwaehung der Destillationsprozesse.**

Der Artikel beschreibt ein Differential-Refraktometer, das zum ersten Mal in der R.V.R. konstruiert wurde. Der Apparat dient zur kontinuierlichen Analyse der Fraktionen in Destillationsprozessen,

---

P. Spacu și Cornelia Bejan: **Contribuții la studiul dozării sulfamidelor**

S-a urmărit dozarea potențiometrică a două sulfamide prontosil roșu și ultraseptil prin două metode : argentometrică și bromatometrică.

Pentru ambele sulfamide, cea mai indicată este metoda bromatometrică, urmărită potențiometric.

П. Спаку и К. Бежан: **К вопросу изучения дозировки сульфамид.**

Проведена потенциометрическая дозировка двух сульфамид: пронтозил и ультрасептил двумя методами: аргентометрическим и броматометрическим.

Для обеих сульфамид наиболее рекомендуемым медом является броматометрический, подвердгающийся потенциометрическому наблюдению и дающий вполне удовлетворительные результаты.

P. Spacu und Cornelia Bejan: **Beitrag zum Studium von Sulfonamiden**

Es wurde die potentiometrische Bestimmung von rotem Prontosil und Ultraseptil argentometrisch und bromatometrisch untersucht.

Es wurde festgestellt, dass die bromatometrische Methode potentiometrisch verfolgt, die geeigneteste für beide Sulfonamiden ist.

M. Ionescu și Mariana Ferando: **Asupra metodelor de determinare a lipidelor în materiile vegetale.**

Pentru determinarea materiilor grase în produsele vegetale se folosesc curent două metode. :

a) Metoda clasică de extracție a grăsimilor și de determinare directă a lor.

b) Metoda indirectă de determinare a grăsimilor prin diferența de greutate dintre proba inițială și proba extrasă.

М. Ионеску и М. Ферандо: **О методах определения липидов в растительных веществах.**

Для определения жирных веществ в растительных продуктах обычно применяются два метода:

а) Классический метод экстракции жиров и их непосредственное определение;

б) Косвенный метод Ружковского для определения жиров путем разницы в

M. Ionescu und Mariana Ferando: **Uber die Bestimmungsmethoden der Lipoiden in pflanzlichen Stoffen.**

Für die Bestimmung der Fettstoffe in den pflanzlichen Produkten, werden gewöhnlich zwei Methoden angewendet :

a) Die klassische Methode der Extraktion der Fette und deren direkte Bestimmung ;

b) Die indirekte Methode welche

sigkeiten wird eine Methode angeführt auf Grund deren die gesamte gegenseitige Löslichkeitskurve aus der Löslichkeit bei zwei Temperaturen bestimmt werden kann. Es wird theoretisch gefunden und experimentell bewiesen, dass der normale Siedepunkt des Azeotrops Wasser-Anilin bei 99°C und nicht bei 75°C wie in der Literatur angegeben, liegt.	Одним из применений выведенных соотношений является приводимый метод определения всей кривой взаимной растворимости на основе растворимостей при двух температурах. Теоретически выводится и экспериментально подтверждается, что нормальная температура кипения азеотропа вода-анилин составляет 99°C, а не 75°C, как это указывается в литературе.	a întregii curbe de solubilitate reciprocă din solubilităţile la două temperaturi. Se deduce teoretic şi se verifică experimental că p.n.f. al azeotropului apă-anilină este 99°C şi nu 75°C cum este dat în literatură.
Die Methode ist für eine Mischung von Äthylbenzol, *o*—, *m*—und *p*—Xilol, sowie auch für andere ideale Lösungen anwendbar.	Приводится пример применения для смеси этилбензола с о-, м- и п-ксилолом. Метод может быть применен для любых идеальных растворов.	Se face o aplicaţie pentru un amestec de etilbenzen *o*-, *m*- şi *p*-xilen. Metoda este aplicabilă pentru oricare alte soluţii ideale.
gonit-Gruppe angegeben, welches in den Pegmatiten von Banat, mit Gehalt von seltenen Mineralien (Columbit, Tantalit, Beryll) identifiziert wurde.	бликонита, обнаруженный в пегматитах с редкими минералами (колумбит, танталит, берилл и др.) в Банате.	s-a identificat în pegmatitele cu minerale rare (columbit, tantalit, beril etc) din Banat.
einiger Bestimmungen von Ammoniak, die in dieser Zelle durchgeführt wurden, mitgeteilt.	кой Вюст-(3). Приводятся результаты некоторых дозировок аммиака, выполненных посредством новой ячейки.	
die in der Erdöl —, chemischen, Lebensmittelindustrie wie auch in der analytichen und präparativen Chromatographie u.s.w. vorkommen. Das Refraktometer ist von einfacher Bauart und hat eine Empfindlicheit von $\pm$ 0,00015 Δ n.	Аппарат может быть использован во всех процессах разгонки нефтяной, химической, пищевой и др. промышленностей, в аналитической и препаративной хроматографии и т. д. Аппарат обладает весьма простой конструкцией и имеет чувствительность до $\pm$ 0,00015 для Δ n.	Are aplicaţii în toate procesele de distilare din industriile: petroliferă, chimică, alimentară, etc. în cromatografia analitică şi preparativă etc Aparatul, de construcţie simplă, are o sensibilitate de $\pm$ 0,000 15 pentru Δn.
Die potentiometrische Bestimmungsmethode des Prontosils mit $AgNO_3$ ist nicht geeignet, da der Potentialsprung sehr klein ist. Im Falle des Ultraseptils, obwohl die potentiometrische Bestimmung mit $AgNO_3$ einen merklich grossen Potentialsprung gibt, führt sie doch zu grösseren Ergebnissen an. Was Prontosil anbetrifft, ist die potentiometrische Metode die geeigneteste, da dieses Sulfonamid gefärbt ist.	В отношении пронтозила, потенциометрический метод дозировки с $AgNO_3$ не рекомендуется, так как получается весьма незначительный потенциала. В случае ультрасептила, метод потенциометрической дозировки с $AgNO_3$ дает очень большой скачок потенциала. Отмечается, что для пронтозила потенциометрическая дозировка является наиболее подходящей.	În cazul prontosilului, metoda de dozare potenţiometrică cu $AgNO_3$ nu este indicată, deoarece saltul de potenţial este foarte mic. În cazul ultraseptilului, deşi metoda de dozare potenţiometrică cu $AgNO_3$ dă un salt de potenţial foarte mare, conduce însă la rezultate mai mari. Menţionăm că în cazul prontosilului, dozarea potenţiometrică este cea mai indicată, prontosilul fiind colorat.
den Fettgehalt durch den Gewichtsunterschied zwischen der Ausgangs — und der extragierten Probe bestimmt. Diese letzte, indirekte Methode, besonders schnell und geeignet für Serienstudien, verfügt aber nicht über die nötige Präzision. Deswegen haben die Verfasser die Methode verändert, und die Festsetzung eines Korrektionsfaktors ermöglicht.	весе между исходном и экстрагируемым образцами. Все же этот скоростный косвенный методд, весьма удобный для серийных исследований, не дает вполне точных результатов. Авторы изменили данный метод, предварительно устано вив причины, вызывающие ошибки. Видоизмененный метод пускает определение корректировочного фактора.	Această metodă indirectă, deosebit de rapidă şi comodă pentru studiile în serie, nu are însă precizia necesară. Pentru aceste motive, s-a modificat această metodă, stabilind în prealabil cauzele pentru care ea dă erori. Metoda modificată dă însă diferenţe ce prezintă faţă de conţinutul în grăsime regularităţi care ne-au permis stabilirea unui factor de corecţie.

REVISTA DE CHIMIE

ANUL VII Nr. 12 DECEMBRIE 1956

TULAJDONA

CITEVA CONSIDERAŢII ASUPRA RELAŢIILOR DE ECHILIBRU IN SISTEMELE BINARE PARŢIAL MISCIBILE (Nota I)

Prof. dr. I. V. ROBU

Calculul fracţionării amestecurilor binare parţial miscibile se bazează pe relaţiile de echilibru lichid-vapori şi lichid-lichid. Cunoaşterea curbei de echilibru lichid-vapori la diferite presiuni oferă posibilitatea de a stabili presiunea optimă în funcţie de compoziţia azeotropului; cunoaşterea curbei de solubilitate permite stabilirea temperaturii optime în separator în funcţie de cantitatea şi calitatea fazelor separate. Utilitatea unor relaţii care să permită obţinerea curbelor de echilibru şi de solubilitate dintr-un număr restrîns de date experimentale apare evidentă, dat fiind că uneori dispunem de date complete de solubilitate reciprocă, dar nu dispunem de curba de echilibru lichid-vapori (curba $t—x—y$ sau $y—x$) decît la anumite presiuni, iar în alte cazuri, datele asupra curbei de echilibru sînt nesigure sau eronate.

In sfîrşit, în foarte multe cazuri, nu ne stau la dispoziţie decît două puncte de solubilitate sau un punct şi punctul critic de solubilitate.

In cele ce urmează vom încerca să stabilim anumite relaţii între fazele lichid-lichid şi lichid-vapori în regiunea coexistenţei acestora precum şi la punctul critic de solubilitate.

Evaluarea curbelor de echilibru lichid-vapori la diferite presiuni din curba de solubilitate.

După cum se ştie, pînă la temperatura de fierbere a amestecului, determinarea curbei de solubilitate se efectuează în vas deschis, la presiune atmosferică; peste punctul de fierbere, determinarea trebuie făcută în vas închis, fie la presiunea de vapori a amestecului (vasul în prealabil evacuat), fie la presiunea vaporilor şi a aerului din vas.

Solubilitatea unei substanţe depinde însă de presiunea externă, P_e, după cunoscuta relaţie:

$$\left(\frac{\delta x_2}{\delta P_e}\right)_T = -\frac{V_2 - \bar{V}_2}{[\delta \bar{z}/\delta x_2]\, P_e T}$$

în care $\bar{V}$ şi $\bar{z}$ reprezintă volumul şi potenţialul parţial, iar x_2 concentraţia substanţei dizolvate.*).

Datorită faptului că membrul din dreapta are valori apreciabil diferite de zero abia la presiuni externe de zeci sau sute de atmosfere, curbele obişnuite de solubilitate date de literatură corespund în mod practic curbelor care s-ar determina la presiunea de vapori a amestecului. Aceasta înseamnă că fiecărei temperaturi t', t'' etc de pe curba de solubilitate îi corespunde o anumită presiune P', P'' etc, proprie amestecului dat. In consecinţă curbele de echilibru $t—x—y$ şi $y—x$ (fig. 1 şi 2) cu palierele de tem-

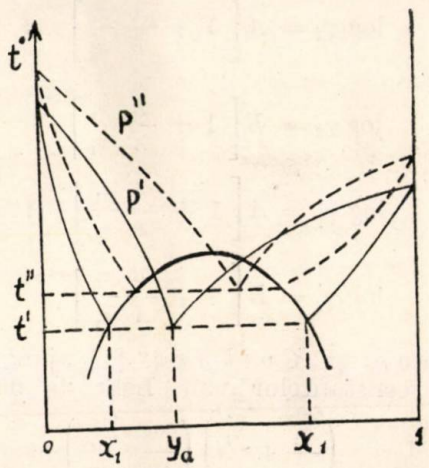


Fig. 1

peratură constantă t', t'' etc şi cu compoziţia constantă a vaporilor y_a', y_a'' etc reprezintă

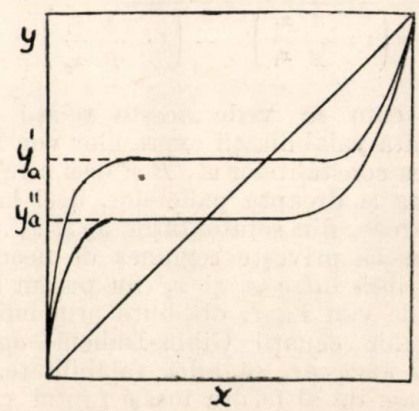


Fig. 2

izobarele corespunzătoare presiunilor P', P'', etc.

Dacă notăm cu P presiunea de vapori a sistemului, cu P_1 şi P_2 presiunile de vapori a componenţilor 1 şi 2, cu γ_1, γ_2, γ_1', γ_2' coeficienţii

*) Această relaţie este riguros valabilă dacă solutul este practic nevolatil.

de activitate în fazele coexistente de concentrație x_1 și x_1', vom avea :

$$P = P_1 x_1 \gamma_1 + P_2(1-x_1)\gamma_2 \quad (1)$$

și

$$P = P_1 x_1' \gamma_1' + P_2 (1-x_1')\gamma_2'$$

deoarece fazele în echilibru au aceeași presiune de vapori. Pe de altă parte, presiunea parțială a aceluiași component în ambele faze în echilibru fiind aceeași, rezultă :

$$p_1 = P_1 x_1\gamma_1 = P_1 x_1' \gamma_1' \quad (2)$$
$$p_2 = P_2 (1 - x_1)\gamma_2 = P_2(1 - x_1')\gamma_2';$$

(In ambele relații de mai sus se presupune că vaporii se comportă la fel ca gazele ideale).

Făcînd uz de relațiile (2) din care reise :

$$x_1 \gamma_1 = x_1'\gamma_1' \text{ și } (1 - x_1)\gamma_2 = (1 - x_1')\gamma_2'$$

și de relațiile van Laar :

$$\log \gamma_1 = A\left[1 + \frac{A}{B}\frac{x_1}{x_2}\right]^{-2};$$

$$\log \gamma_2 = B\left[1 + \frac{B}{A}\frac{x_2}{x_1}\right]^{-2} \quad (3)$$

$$\log \gamma_1' = A\left[1 + \frac{A}{B}\frac{x_1'}{x_2'}\right]^{-2};$$

$$\log \gamma_2' = B\left[1 + \frac{B}{A}\frac{x_2'}{x_1'}\right]^{-2}.$$

Carlson și *Colburn* [1] ajung la expresiile constantelor van Laar de mai jos :

$$\frac{A}{B} = \frac{\left(\frac{x_1}{x_2} + \frac{x_1'}{x_2'}\right)\left(\frac{\log x_1'/x_1}{\log x_2'/x_2}\right) - 2}{\left(\frac{x_1}{x_2} + \frac{x_1'}{x_2'}\right) - \frac{2 x_1 x_1' \log x_1'/x_1}{x_2 x_2' \log x_2/x_2'}} \quad (4)$$

$$A = \frac{\log x_1'/x_1}{\left(1 + \frac{A}{B}\frac{x_1}{x_1}\right)^{-1} - \left(1 + \frac{A}{B}\frac{x_1'}{x_2'}\right)^{-1}} \quad (5)$$

După cum se vede ,aceste relații permit — în limita valabilității expresiilor von Laar — calcularea constantelor A, B și deci a ramurilor din stînga și dreapta palierelor, deci în regiunile omogene, din solubilitățile x_1 și x_1'.

In ceea ce privește regiunea de neomogenitate cuprinsă între x_1 și x_1' nu putem aștepta ca relațiile van Laar, obținute prin integrarea cunoscutelor ecuații Gibbs-Duhem *aplicabile la soluții omogene*, să aibă valabilitate. Acest lucru reiese de altfel din însăși faptul că între x_1 și x_1' nu putem vorbi de o concentrație molară adevărată, ci cel mult de o concentrație globală (medie) a cărei valoare este :

$$x_m = \frac{L_1 x_1 + L_1' x_1'}{L_1 + L_1'}$$

cum reiese din bilanțul de material. (L_1 și L_1' reprezintă molii celor două faze de echilibru).

In mod practic însă în regiunea neomogenă curba t—x este reprezentată chiar de orizontala care unește punctele cu solubilitățile limită x_1 și x_1' și intersectează ordonata în punctul t', corespunzînd punctului de fierbere al sistemului heterogen.

Combinînd acum relațiile (4) și (5) cu relațiile (3) se pot calcula, pentru anumite valori x_1 x_1' — constantele A, B, apoi γ_1, γ_2, iar cu ajutorul relației (1) se poate determina pentru temperatura corespunzătoare solubilităților x_1, x_1' — valoarea presiunii P și apoi compoziția y_a a vaporilor din :

$$y_a = \frac{P_1 x_1 \gamma_1}{P_1 x_1 \gamma_1 + P_2(1 - x_1)\gamma_2} \quad (6)$$

Trasarea ramurilor t—x—y în regiunea omogenă se efectuează tot pe baza relațiilor van Laar, dînd valori variabilei x între $x = 0$ și $x = x_1$, respectiv între $x = x_1'$ și $x = 1$, și calculînd coeficienții de activitate. Introducînd acum valorile x_i γ_i în ecuația (1) se determină, prin cîteva încercări, temperatura care satisface această relație.

Pentru a ne da seama de ordinea de mărime a erorilor ce rezultă din aplicarea relațiilor van Laar în evaluarea curbelor de echilibru t—x—y respectiv y—x prin metoda de mai sus, vom considera sistemele *a*) apă-furfurol și *b*) apă-anilină.

a) La 97,5°C solubilitățile sînt [2] :

$X_1 = 14{,}3\%$ greutate apă (stratul I)

$X_1' = 87{,}9\%$ greutate apă (stratul II)

Transformînd în fracții molare, obținem :

$$x_1 = 0{,}970 \text{ și } x_1' = 0{,}425$$

Introducînd în ecuațiile (4) și (5) :

$$\frac{A}{B} = 0{,}366; \; A = 0{,}585; \; B = 1{,}593$$

Din ecuția (3) : $\log \gamma_1 = 0{,}0036$; $\gamma_1 = 1{,}009$

$\log \gamma_2 = 1{,}352$; $\gamma_2 = 22{,}5$

La temperatura de 97,5°C, avem :

$P_1 = 695$ mm Hg ; $P_2 = 815$ mm Hg

Introducînd aceste valori în ecuația (1) :

$$P = 659 \cdot 0{,}97 \cdot 1{,}009 + 81{,}5 \cdot 0{,}03 \cdot 22{,}5 =$$
$$= 690 + 55 = 745 \text{ mm Hg}$$

Din ecuația (6) : $y_a = \frac{690}{745} = 0{,}926$

Comparînd aceste rezultate cu cele din literatură și anume $P = 760$ mm Hg și $y_a = 0{,}91$ se observă o concordanță satisfăcătoare.

Trasînd curba y—x în regiunile omogene ($0 - x_1$ și $1 - x_1'$) pe baza valorilor $A = 0{,}585$ și $B = 1{,}593$ se obține o curbă care practic se suprapune curbei experimentale și deci poate

fi întrebuințată în calcule inginerești de fracționare.

b) După literatură [1], [3], [5], punctul normal de fierbere al azeotropului apă-anilină, conținînd 81,8% apă este 75°C, iar solubilitatea la această temperatură:

$$X_1 = 7{,}65\%\,;\quad X_1' = 94{,}7\%$$

Transformînd în fracții molare și introducînd în ecuațiile (4) și (5), obținem:

$$x_1 = 0{,}2994\,;\quad x_1' = 0{,}992$$

$$\frac{A}{B} = 0{,}326\,;\quad A = 0{,}6743\,;\quad B = 2{,}07$$

Din ecuația (3): $\gamma_1 = 3{,}32\,;\ \gamma_2 = 1{,}07$
La 75°C presiunile de vapori sînt:

$$P_1 = 289{,}1 \text{ mm Hg și } P_2 = 15{,}0 \text{ mm Hg}$$

Din ecuația (1):

$$P = 289{,}1 \cdot 0{,}2993 \cdot 3{,}32 + 15 \cdot 1{,}07 \cdot 0{,}7006 = 286{,}4 + 11{,}2 = 297{,}6 \text{ mm Hg}$$

Presiunea calculată (297,6 mm Hg) este în dezacord cu presiunea dată de literatură (760mm Hg) și evident că ar trebui să ajungem la concluzia neaplicabilității relațiilor van Laar la acest sistem.

Impotriva acestei concluzii pledează însă următoarele observații:

1) Existența unui azeotrop apă-anilină cu punctul normal de fierbere 75°C și un conținut de 81,8% apă ar fi putut duce la elaborarea unui procedeu simplu și economic de deshidratare a azeotropilor apă—alcooli alifatici a căror puncte normale de fierbere sînt peste 75°C*).

2) Aplicînd cunoscuta regulă că presiunea parțială a solventului urmează legea lui Raoult, calculul de mai jos arată că la 75°C presiunea sistemului apă-anilină este cea calculată după van Laar (297 mm Hg) și că abia la circa 100°C aceasta ajunge la 760 mm Hg.

Din solubilitățile și presiunile de vapori la 75°C obținem: $P = 0{,}9920 \cdot 289{,}1 + 0{,}7006 \cdot 15 = 297{,}5$ mm Hg.

La 100°C avem:

$X_1 = 10{,}5\%$ greutate apă; $x_1 = 0{,}372$ fr. mol.
$X_1' = 92{,}82\%$ greutate apă; $x_1' = 0{,}9852$ fr. mol.

$P_1 = 760$ mm Hg; $P_2 = 45{,}7$ mm Hg
$P = 0{,}9852 \cdot 760 + 0{,}628 \cdot 45{,}7 = 777{,}7$ mmHg.

3) Calculînd presiunea sistemului apă-anilină după van Laar la 98,3°C și 99,5°C obținem:

La 98,3°C: $x_1 = 0{,}986\,;\quad P_1 = 715$ mm Hg
$x_1 = 0{,}366\,;\quad P_2 = 43{,}7$ mm Hg

Din ecuația (4) și (5): $\frac{A}{B} = 0{,}334\,;\ A = 0{,}589\,,\ B = 1{,}79$

Din ecuația (3): $\gamma_1 = 1{,}00\,;\ \gamma_2 = 45{,}8$
Din ecuația (1): $P = 715 \cdot 0{,}986 \cdot 1{,}00 + 43{,}7 \cdot 0{,}014 \cdot 45{,}8 = 734$ mm Hg.

La 99,5°C: $x_1 = 0{,}985\,;\quad x_1' = 0{,}369\,;$
$P_1 = 746{,}5$ mm Hg; $P_2 = 44$ mm Hg.

$\frac{A}{B} = 0{,}333\,;\ A = 0{,}61\,;\ B = 1{,}83\,;\ \gamma_1 = 1{,}027$

$\gamma_2 = 47{,}8$ mm Hg.

$P = 746{,}5 \cdot 0{,}985 \cdot 1{,}027 + 44 \cdot 0{,}015 \times 47{,}8 = 784{,}3$ mm Hg.

Se vede din acest calcul că punctul normal de fierbere va fi cuprins între 98,3° și 99,5°C, ceea ce diferă considerabil de 75°C indicat de literatură.

Cercetînd sursa originală de informații asupra acestui azeotrop, găsim că acolo unde este indicată [1], [3] aceasta este invariabil cunoscuta autoritate în azeotropi Lecat, Comptes Rendus Bel și „Azeotropism".

Pentru a lămuri această neconcordanță cu prevederile teoretice, s-a trecut la determinarea experimentală a punctului normal de fierbere al azeotropului în felul următor: Intr-un balon prevăzut cu refrigerent vertical, termometru, biuretă au anilină și paletă de agitare (fig. 3) se introduce o cantitate cunoscută de apă distilată care se încălzește în timp ce se agită, pînă la punctul de fierbere. Se introduce apoi anilină în porțiuni mici, menținînd amestecul în agitare și la punctul de fierbere. Se notează temperatura de fierbere după fiecare porțiune de anilină introdusă și se continuă în acest fel pînă la apariția unei opalescențe, respectiv pînă ce se tulbură amestecul. Se introduc în continuare porțiuni de anilină și după formarea fazelor, urmărind temperatura de fierbere a amestecului.

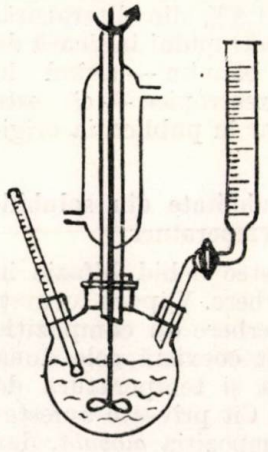


Fig. 3

In tabela 1 și în fig. 4 sînt redate rezultatele experimentului cu anilină pro analysi proaspăt distilată și 250 g apă în balon.

Tabela 1

Grame anilină	*Temp. de fierbere a amestecului*
0,0	100, 4°C
3,1	100 ...100,05°C
7,7	99,85...99,50°C
10,7	99,60...99,65°C
14,6 (slabă opalescență	99,5 ...99,55°C
17,6 (tulburare)	99,4 ...99,45°C
18,15 (tulburare)	99,4 ...99,45°C
19,20 (tulburare)	99,4 ...99,45°C

*) Prezentul studiu își are originea chiar în încercările făcute în acest scop, întrebuințînd anilină ca antrenant. Constatarea că produsul din vîrful coloanei de fracționare azeotropă nu era azeotropul apă-anilină, ci azeotropul alcool-apă a pus problema verificării datelor de literatură asupra azeotropului apă-anilină.

Ţinînd seama de supraîncălzirea lichidului din balon (p.f. al apei 100,4°C), punctul normal de fierbere al azeotropului ar fi la 99,0°C, iar

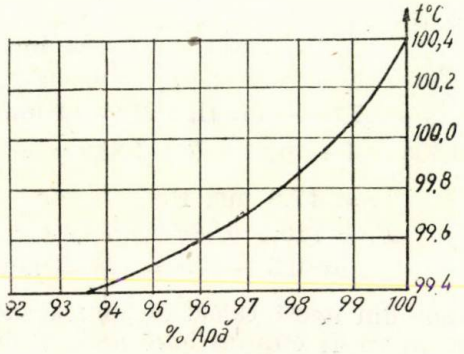


Fig. 4

concentraţia anilinei la apariţia fazelor de $\frac{17,6}{250 \times 17,6} \times 100 = 6,58\%$ la 99°C faţă de 7,0% din literatură.

Compoziţia azeotropului se poate evalua din calcule după ecuaţia (6):

$y_a = \frac{753,8}{784,3} = 0,961$ fr. molară respectiv 81,2% greutate faţă de 81,8% din literatură.

Deoarece compoziţia azeotropului indicată de literatură este corectă, bănuim — avînd în vedere sursa de date azeotropice — că este vorba de o greşeală de tipar în publicaţia originală.

Evaluarea curbelor de solubilitate din solubilităţile la două temperaturi

Să considerăm un amestec lichid bifazic în echilibru, la punctul de fierbere. Vaporii formaţi în timpul procesului de fierbere au compoziţie constantă y_a, atît timp cît coexistă cele două faze lichide; de asemenea şi temperatura de fierbere rămîne constantă. Cît priveşte amestecul, acesta îşi schimbă compoziţia *globală*, dar activitatea fiecărui component rămîne constantă deoarece $x_1 \gamma_1 = x_1' \gamma_1' = a_1$ şi $(1 - x_1) \gamma_2 = (1 - x_1') \gamma_2' = a_2$. In consecinţă, din punct de vedere termodinamic, amestecul lichid bifazic se comportă ca un lichid care prin fierbere nu-şi schimbă compoziţia şi produce vapori de compoziţie constantă.

Situaţia este analoagă aceleia a lichidului pur, cu deosebirea că la lichidul pur $x = y = 1$, pe cînd în cazul sistemului lichid bifazic $x_1 \neq y_a$, dar x_1 = constant, respectiv y_a = constant la presiune dată. Analogia s-ar putea extinde şi asupra soluţiilor de compoziţie azeotropă, la care $x_a = y_a \neq 1$ = constant.

Drept urmare, în cazul coexistenţei a două faze lichide în echilibru, *efectul termic* de formare a unei cantităţi de vapori de compoziţie constantă din soluţia de activitate (concentraţie reală constantă) este chiar *căldura diferenţială totală* de evaporare a soluţiei.

Ţinînd seamă de faptul că în tot timpul evaporării activitatea unui component în soluţie (compoziţia lui reală) este constantă, înseamnă că efectul termic de formare a unei cantităţi de vapori de component din soluţie este chiar *căldura parţială* de evaporare a componentului.

În consecinţă, pentru sisteme lichide în echilibru cu două faze, legea lui Clausius—Clapeyron poate fi aplicată atît la calcularea presiunii totale a sistemului, cît şi la calcularea presiunii parţiale a vaporilor componentului, folosind bineînţeles valoarea căldurii diferenţiale totale de evaporare în primul caz şi a căldurii parţiale de evaporare în al doilea caz.

Notînd cu L şi L_1 căldura diferenţială totală de evaporare (pe 1 mol) şi căldura parţială de evaporare (pe 1 mol) şi cu P şi P_1 presiunea totală şi parţială a componentului 1, vom putea scrie, conform legii lui Clausius—Clapeyron:

$$\frac{dP}{P} = L \frac{dT}{RT^2} \qquad (7)$$

şi

$$\frac{dp_1}{p_1} = L_1 \frac{dT}{RT^2} \qquad (8)$$

Împărţind ecuaţia (7) cu (8):

$$\frac{\frac{dP}{P}}{\frac{dp_1}{p_1}} = \frac{L}{L_1}$$

sau

$$\frac{d \ln P}{d \ln p_1} = \frac{L}{L_1}; \quad d \ln p_1 = \frac{L}{L_1} d \ln P \qquad (9)$$

Este de observat că această relaţie a fost dedusă prima dată de Othmer [6] pentru *soluţii de compoziţie azeotropă*, (omogene şi neomogene) şi după cum s-a văzut, a putut fi dedusă şi pentru sistemele neomogene cu două faze lichide în echilibru, avînd compoziţie *globală* diferită de cea azeotropă. Relaţia dedusă trebuie să aibă valabilitate atît pentru sistemele eutectice (cu punct minim de fierbere) cît şi pentru sistemele neeutectice (cu punctul de fierbere între punctul de fierbere a componenţilor), justificarea teoretică fiind aceeaşi în ambele cazuri.

Bazîndu-ne pe constatările făcute de Othmer asupra multor sisteme azeotrope din care 18 sînt redate în lucrarea sa [6] şi din care rezultă că raportul $\frac{L_1}{L}$ = constant pentru un azeotrop dat, vom extinde această constatare şi asupra sistemelor cu două faze lichide în echilibru. Dacă $\frac{L_1}{L}$ = constant, ecuaţia (9) se poate integra obţinînd:

$$\ln p_1 = \frac{L_1}{L} \ln P + c_1 \qquad (10)$$

Și pe altă cale, plecînd de la relația (9) dedusă de Othmer pentru azeotropi ($y = x$), se poate demonstra valabilitatea acesteia pentru sisteme parțial miscibile în care $x \neq y_a$:

Să presupunem că în timpul evaporării (fierberii) azeotropului heterogen de compoziție *globală* x_m introducem în acesta un lichid cu compoziția x_1 sau x_1' identică cu compoziția uneia din fazele în echilibru și la temperatura de fierbere a azeotropului. Vaporii formați vor avea evident tot compoziția y_a, prin adaosul de lichid nerealizînd decît schimbarea compoziției *globale* a amestecului. Deoarece lichidul adăugat are compoziția și temperatura uneia din fazele lichide, evident că acesta se va dizolva în faza corespunzătoare, fără efect termic. În consecință relația dedusă de Othmer poate fi aplicată și în cazul cînd amestecul nu are compoziție azeotropă, deoarece la $x_m \neq y_a$ ne găsim în situația amestecului azeotrop cu un exces din una din faze.

Pentru verificarea ecuației (10), care arată liniaritatea între p_1 și P în coordonatele log-log vom considera sistemul parțial miscibil 2, 2, 4-trimetil pentan-anilină.

Din literatură [7] avem pentru acest amestec

t	X_1 %	X_1' %	x_1 fr. mol	x_1' fr. mol.
25°	6,0	94,4	0,046	0,954
51,6°	12,5	86,91	0,1044	0,845
75,5°	27,5	67,95	0,2361	0,7639

Din ecuația (1)—(6):

t	A	B	γ_1	γ_2	P mmHg	P_1	log P	log p_1
25°	1,459	1,306	20,55	1,008	47,7	47,5	1,6785	1,6749
51,6°	1,195	1,048	8,49	1,03	139,6	137,1	2,1449	2,1370
75,5°	1,015	0,823	3,405	1,175	307,2	294,2	2,4874	2,4686

Dreapta din fig. 5 reprezintă ecuația (10) pentru acest sistem, și este construită din tabela de mai sus.

Utilitatea relației (10) aplicată la amestecuri parțial miscibile constă în posibilitatea pe care o oferă de a evalua întreaga curbă de solubilitate și deci toate curbele de echilibru $t—x—y$ sau $y—x$ din solubilitățile la două temperaturi:

Combinînd ecuația (10) cu cunoscuta relație a diametrului liniar:

$$t = \alpha\left(\frac{X_1 + X_1'}{2}\right) + \beta,$$

în care α și β sînt constante determinate din solubilitățile la două temperaturi, și făcînd uz de ecuațiile (1)—(6), se poate calcula solubilitatea la orice temperatură, din aproape în aproape precum urmează:

Din solubilitățile la două temperaturi t' și t'' (fig. 6) se trasează diametrul liniar (în coordonatele $t—X_1—X_1'$) și dreapta redată de ecuația (10) în sistemul log p_1—log P; [P și p_1 se calculează din ecuațiile (1)—(6).].

Ținînd seama de poziția punctelor X_1 de solubilitatea la temperaturile date, se face o ipoteză de solubilitate X_1 și se citește temperatura

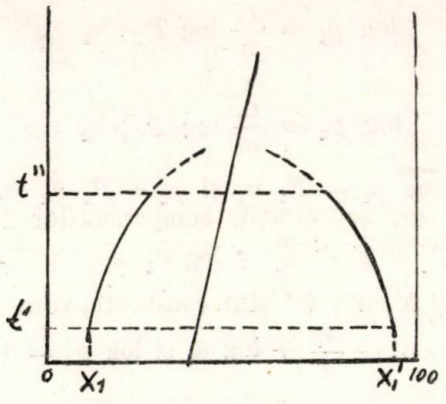


Fig. 5

corespunzătoare t''' (fig. 6). Pe baza diametrului liniar se determină X_1', apoi se convertesc ambele valori în fracțiile molare x_1 și x_1'. Din

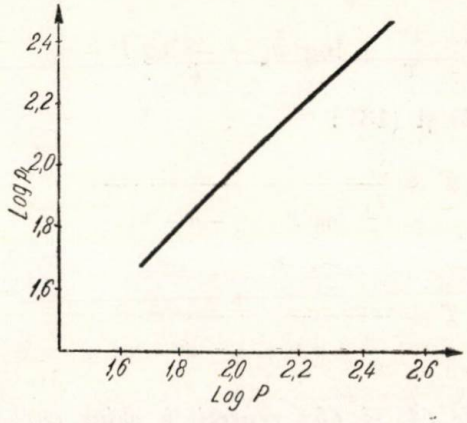


Fig. 6

ecuațiile (1)—(6) se calculează A, B, γ_1 și γ_2, apoi p_1 cu ajutorul noilor valori x_1 și x_1'.

Dacă X_1 respectiv x_1 presupus este corect, valorile calculate pentru p_1 și P se situează pe dreapta redată de ecuația (10), în caz contrar se repetă operațiile cu alt X_1, respectiv x_1, x_1' ș a m.d.

În modul acesta se poate evalua întreaga curbă de solubilitate a binarului și deci curbele de echilibru lichid—vapori la diferite presiuni.

Relații la punctul critic de solubilitate

Relația dedusă mai sus pentru sistemul trifazic lichid-lichid-vapori (9) este valabilă și pentru componentul 2, a cărui presiune parțială și căldură diferențială de evaporare fie p_2 și L_2. Vom avea deci:

$$d \log p_1 = \frac{L_1}{L} d \log P \text{ și } d \log p_2 = \frac{L_2}{L} d \log P$$

Considerînd rapoartele $\frac{L_1}{L}$ și $\frac{L_2}{L}$ constante și integrînd :

$$\log p_1 = \frac{L_1}{L} \log P + c_1 \qquad (10)$$

și

$$\log p_2 = \frac{L_2}{L} \log P + c_2 \qquad (11)$$

Deoarece $p_1 = P_1 a_1$ și $p_2 = P_2 a_2$ în care a_1 și a_2 sînt activitățile componenților 1 și 2, iar $\log P_1 = a' + \frac{b'}{T}$ și $\log P_2 = a'' + \frac{b''}{T}$, în care a' și b', a'', b'' sînt constante, vom avea : $\log p_1 = a' + \frac{b'}{T} + \log a_1$ și $\log p_2 = a'' + \frac{b''}{T} + \log a_2$

Înlocuind în (10) și (11) :

$$a' + \frac{b'}{T} + \log a_1 = \frac{L_1}{L} \log P + c_1 \qquad (12)$$

și

$$a'' + \frac{b''}{T} + \log a_2 + \frac{L_2}{L} \log P + c_2 \qquad (13)$$

Din (12) și (13) :

$$T = \frac{b'}{\frac{L_1}{L} \log P + c_1 - a' - \log a_1} \qquad (14)$$

și

$$T = \frac{b''}{\frac{L_2}{L} \log P + c_2 - a'' - \log a_2} \qquad (15)$$

Ecuațiile (4) și (5) reprezintă chiar curba de solubilitate în sistemul $T—x_1$ la presiunea de vapori P a sistemului.

Dacă considerăm P = constant și diferențiem față de variabila x_1 obținem :

$$\left(\frac{\delta T}{\delta x_1}\right)_P = b' \frac{\left(\frac{\delta \ln a_1}{\delta x_1}\right)_P}{\left[\frac{L_1}{L} \ln P + c_1 - a' - \ln a_1\right]^2} \qquad (16)$$

și

$$\left(\frac{\delta T}{\delta x_1}\right)_P = b'' \frac{\left(\frac{\delta \ln a_2}{\delta x_1}\right)_P}{\left[\frac{L_2}{L} \ln P + c_1 - a'' - \ln a_2\right]^2} \qquad (17)$$

Combinînd ecuațiile (14), (15) cu (16), (17), rezultă :

$$\left(\frac{\delta T}{\delta x_1}\right)_P = \frac{T^2}{b'} \left(\frac{\delta \ln a_1}{\delta x_1}\right)_P \qquad (18)$$

și

$$\left(\frac{\delta T}{\delta x_1}\right)_P = \frac{T^2}{b''} \left(\frac{\delta \ln a_2}{\delta x_1}\right)_P \qquad (19)$$

Diferențiind ecuația (18) și (19) :

$$\left(\frac{\delta^2 T}{\delta x_1^2}\right)_P = \frac{T^2}{b'} \left(\frac{\delta^2 \ln a_1}{\delta x_1^2}\right)_P + \frac{2T}{b'} \left(\frac{\delta T}{\delta x_1}\right)_P \left(\frac{\delta \ln a_1}{\delta x_1}\right)_P \qquad (20)$$

și

$$\left(\frac{\delta^2 T}{\delta x_1^2}\right)_P = \frac{T^2}{b''} \left(\frac{\delta \ln a^2}{\delta x_1^2}\right)_P + \frac{2T}{b''} \left(\frac{\delta T}{\delta x}\right)_P \left(\frac{\delta \ln a_1}{\delta x_1}\right)_P \qquad (21)$$

Dacă sistemul se găsește chiar la punctul critic de solubilitate ($P = P_c$ = constant), știm din experiență că

$$\left(\frac{\delta T}{\delta x}\right)_{P_c} = 0.$$

Deci, la punctul critic, ecuațiile (18) și (19) ne dau :

$$\left(\frac{\delta \ln a_1}{\delta x_1}\right)_{P_c} = 0 \qquad (20')$$

și

$$\left(\frac{\delta \ln a_2}{\delta x_1}\right)_{P_c} = 0 \qquad (21')$$

Înlocuind ecuația în (20) și (21) :

$$\left(\frac{\delta^2 T}{\delta x_1^2}\right)_{P_c} = \frac{T^2}{b'} \left(\frac{\delta^2 \ln a_1}{\delta x_1^2}\right)_{P_c} \qquad (22)$$

și

$$\left(\frac{\delta^2 T}{\delta x_1^2}\right)_{P_c} = \frac{T^2}{b''} \left(\frac{\delta^2 \ln a_2}{\delta x_1^2}\right)_{P_c} \qquad (23)$$

Din (22) și (23) rezultă :

$$\frac{\left(\frac{\delta^2 \ln a_1}{\delta x_1^2}\right)_{P_c}}{\left(\frac{\delta^2 \ln a_2}{\delta x_1^2}\right)_{P_c}} = \frac{b'}{b''} \qquad (24)$$

Deoarece b' și b'' au valori negative (de exemplu dacă presiunea de vapori se exprimă după Clausius Clapeyron, $b' = \frac{-l_1}{R}$ și $b'' = \frac{-l_2}{R}$, l_1 și l_2 fiind căldurile de evaporare ale componenților, rezultă din ecuația (24) că :

$$\left(\frac{\delta^2 \ln a_1}{\delta x_1^2}\right)_{P_c} \quad \text{și} \quad \left(\frac{\delta^2 \ln a_2}{\delta x_1^2}\right)_{P_c}$$

au același semn, adică condițiile :

$$\left(\frac{\delta^2 \ln a_1}{\delta x_1^2}\right)_{P_c} > 0 \text{ și } \left(\frac{\delta^2 \ln a_2}{\delta x_1^2}\right)_{P_c} > 0$$

sau

$$\left(\frac{\delta^2 \ln a_1}{\delta x_1^2}\right)_{P_c} < 0 \text{ și } \left(\frac{\delta^2 \ln a_2}{\delta x_1^2}\right)_{P_c} < 0$$

Pe de altă parte, conform legii Gibbs-Duhem, la echilibru :

$$x_1\left(\frac{\delta \ln a_1}{\delta x_1}\right)_P + (1 - x_1)\left(\frac{\delta \ln a_2}{\delta x_1}\right)_P = 0$$

adică

$$\left(\frac{\delta \ln a_1}{\delta x_1}\right)_P = -\frac{1-x_1}{x_1}\left(\frac{\delta \ln a_2}{\delta x_1}\right)_P$$

Diferențiind :

$$\left(\frac{\delta^2 \ln a_1}{\delta x_1^2}\right)_P = \frac{\left(\frac{\delta \ln a_2}{\delta x_1}\right)_P}{x_1^2} - \frac{-1-x_1}{x_1}\left(\frac{\delta^2 \ln a_2}{\delta x_1^2}\right)_P$$

Dar la punctul critic de solubilitate :

$$\left(\frac{\delta \ln a_2}{\delta x_1}\right)_{P_c} = 0,$$

[(ecuația (21′)] și în consecință :

$$\frac{\left(\frac{\delta^2 \ln a_1}{\delta x_1^2}\right)_{P_c}}{\left(\frac{\delta^2 \ln a_2}{\delta x_1^2}\right)_{P_c}} = -\frac{1-x}{x} \qquad (25)$$

Membrul din dreapta al ecuației (25) este însă totdeauna negativ ; aceasta înseamnă că avem îndeplinite condițiile :

$$\left(\frac{\delta^2 \ln a_1}{\delta x_1^2}\right)_{P_c} > 0 \text{ și } \left(\frac{\delta^2 \ln a_2}{\delta x_1^2}\right)_{P_c} < 0$$

sau

$$\left(\frac{\delta^2 \ln a_1}{\delta x_1^2}\right)_{P_c} < 0 \text{ și } \left(\frac{\delta^2 \ln a_2}{\delta x_1^2}\right)_{P_c} > 0$$

Comparînd aceste condiții cu cele deduse mai sus, rezultă că la punctul critic de solubilitate :

$$\left(\frac{\delta^2 \ln a_1}{\delta x_1^2}\right)_{P_c} = 0 \text{ și } \left(\frac{\delta^2 \ln a_2}{\delta x_1^2}\right)_{P_c} = 0$$

Condițiile la punctul critic de solubilitate fiind deci :

$$\left(\frac{\delta \ln a_1}{\delta x_1}\right)_{P_c} = 0 \qquad (20')$$

și

$$\left(\frac{\delta^2 \ln a_1}{\delta x_1^2}\right)_{P_c} = 0 \qquad (26)$$

se pot obține după modul de exprimare a activității, respectiv a coeficientului de activitate, relații corespunzătoare. Astfel, dacă întrebuințăm expresiile van Laar pentru coeficienții de activitate γ_1 și γ_2 vom avea la punctul critic :

$$\log a_1 = \log x + A\left[1 + \frac{A}{B}\frac{x}{1-x}\right]^{-2},$$

diferențiind de două ori obținem :

$$\frac{d \log a_1}{dx} = \frac{\log e}{x} - \frac{2A^2 B^2 (1-x)}{B + x(A-B)} = 0 \qquad (27)$$

și

$$\frac{d^2 \log a_1}{dx^2} = -\frac{\log e}{x^2} -$$

$$- 2A^2 B^2 \frac{-[B + x(A-B) - 3(1-x)(A-B)]}{[B + x(A-B)]^4} = 0 \qquad (28)$$

Din ecuația (27) și (28) :

$$2A^2 B^2 x(1-x) = [B + x(A-B)]^3 \log e \qquad (29)$$

$$2A^2 B^2 x^2 = \frac{[B + (A-B)x]^4}{3A - 2[B + (A-B)x]} \log e \qquad (30)$$

Împărțind ecuația (30) prin ecuația (29) și reducînd :

$$\frac{x}{1-x} = \frac{B + x(A-B)}{3A + 2[B + x(A-B)]}$$

și de aici :

$$x^2 (A-B) - 2Ax + B = 0$$

Rezolvînd în A/B obținem :

$$\frac{A}{B} = \frac{1 - x^2}{x(2-x)} \qquad (31)$$

Împărțind ecuația (29) prin B^3 :

$$[1 + x(A/B - 1)]^3 \log e = \frac{2A^2}{B} x(1-x),$$

și de aici :

$$A = \frac{[1 + x(A/B - 1)]^3 \log e}{A/B\, x(1-x)} \frac{\log e}{2} \qquad (32)$$

Din ecuația (31) și (32):

$$A = \frac{(1-x)}{(1-x)(2-x)^2}\frac{27}{2}\log e = \frac{1-x_1}{(1+x_1)(1+x_2)^2}\cdot$$

$$\cdot\frac{27}{2}\log e \qquad (33\ ^*)$$

$$B = \frac{x}{(1+x)^2(2-x)}\frac{27}{2}\log e =$$

$$= \frac{1-x_2}{(1+x_2)(1+x_1)^2}\cdot\frac{27}{2}\log e \qquad (34)$$

Înlocuind aceste expresii în relațiile van Laar obținem:

$$\log \gamma_1 = \frac{1-x}{1+x}\,3/2\cdot\log e = \frac{1-x_1}{1+x_1}\,3/2\log e \qquad (35)$$

$$\log \gamma_2 = \frac{x}{2-x}\,3/2\cdot\log e = \frac{1-x_2}{1+x_2}\,3/2\log e \qquad (36)$$

$$\log a_1 = \log x_1\gamma_1 = \frac{1-x_1}{1+x_1}\,3/2\cdot\log e + \log x_1 \qquad (37)$$

$$\log a_2 = \log x_2\gamma_2' = \frac{1-x_2}{1+x_2}\,3/2\cdot\log e + \log x_2 \qquad (38)$$

Se observă din aceste relații că la punctul critic atît constantele van Laar cît și coeficienții de activitate, respectiv activitatea componenților, depind exclusiv de compoziția la punctul critic. Această constatare era de altfel de așteptat, deoarece A și B, respectiv γ_1 și γ_2 se calculează din solubilitățile x_1 și x_1' (ecuațiile 3, 4 și 5), iar la punctul critic $x_1 = x_1' = x$. În consecință, expresiile (31) și (33) trebuie să reprezinte chiar limitele spre care tind nedeterminările redate de ecuațiile (4) și (5), cînd $x_1 \to x_1' \to x$.

În fig. 7, 8 și 9 sînt reprezentate expresiile (33)—(38). Din cauza simetriei, valorile A, B, $\log \gamma_1$, $\log \gamma_2$, $\log a_1$ și $\log a_2$ pot fi citite pe aceeași ordonată prin schimbarea lui x_1 cu x_2.

Notăm că pentru cazul particular al sistemului simetric în care $A = B$, iar $\log \gamma_1 = B(1-x_1)^2$, respectiv $\log a_1 = B(1-x)^2 + \log x_1$. Hildebrandt [7] a reprezentat grafic activitatea a_1 în funcție de x_1 la diferite valori pentru B, observînd că la $B = 0{,}87$, curba $a_1 = f(x_1)$ prezintă un punct de inflexiune pe tangenta orizontală la curbă și deci $\frac{da_1}{dx_1} = 0$ și $\frac{d^2a_1}{dx_1^2} = 0$.

*) Deoarece $x_1 + x_2 = 1$

Din comparația curbelor $a_1 = f(x_1)$ la diferite valori pentru ($B = A$), Hildebrandt ajunge la concluzia că acestui punct îi corespunde trecerea

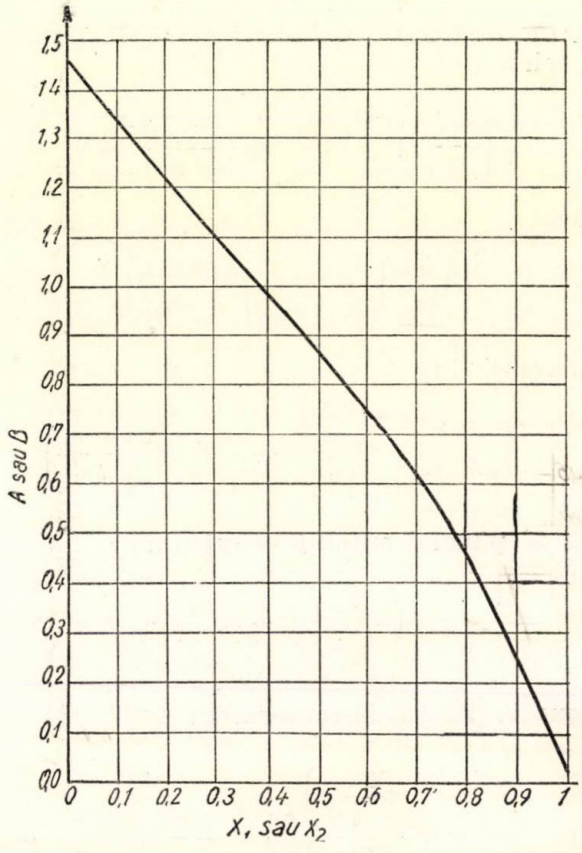


Fig. 7

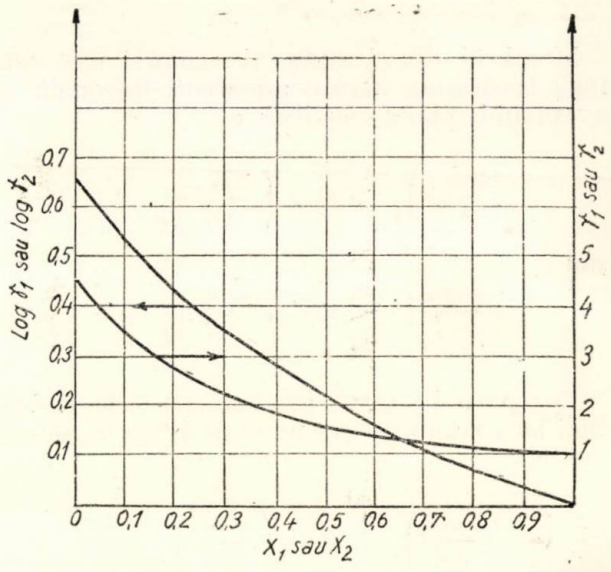


Fig. 8

sistemului trifazic în sistemul bifazic, deci punctul critic de solubilitate și aplicînd condițiile de mai sus sistemului simetric, obține: $B = 2\log e = 0{,}87$, și $x_c = 0{,}5$.

Înlocuind $x = 0{,}5$ în ecuația (23) sau (24), obținem $A = B = 2 \log e$, rezultat pe care putem să-l citim și din fig. 8. Cazul sistemului

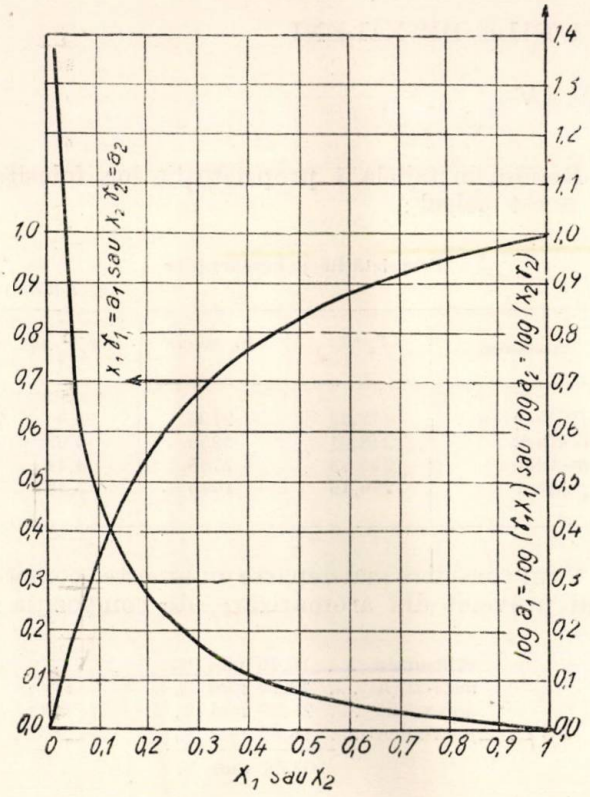


Fig. 9

simetric ($A = B$) observat de Hildebrandt este deci un caz particular al relațiilor generale la punctul critic de solubilitate (ecuația (11′) și (17).

Făcînd uz de ecuația (25) și (26) obținem următoarele relații între compoziția lichidului (x), a vaporilor (y_a) și raportul presiunilor de vapori $\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$ a componenților la punctul critic :

Din $P = \sum P_1 x_1 \gamma_1$ și $P y_a = P_1 x_1 \gamma_1$ obținem :

$$y_a = \frac{P_1 x_1 \gamma_1}{P_1 x_1 \gamma_1 + P_2 x_2 \gamma_2} \quad \text{sau} \quad \frac{1}{y_a} = 1 + \frac{P_2}{P_1} \frac{x_2 \gamma_2}{x_1 \gamma_1}$$

Combinînd această expresie cu ecuația (25) și (26) rezultă :

$$\log\left(\frac{1}{y_a} - 1\right) = \log \frac{P_2}{P_1} + \log\left(\frac{1}{x} - 1\right) + \frac{2x-1}{(1-x)(2-x)} \cdot 3 \log R \qquad (39)$$

Dacă $x = y_a = x_a$, relația (39) devine :

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{1 - 2x_a}{(1+x_a)(2-x_a)} \cdot 3 \log e \qquad (40)$$

și este reprezentată în sistemul $\frac{P_2}{P_1} - x$ în fig. 9

Deoarece $\frac{P_2}{P_1} \leqslant 1$, reiese din ecuația (40) că domeniul de existență al azeotropei ($x = y$)

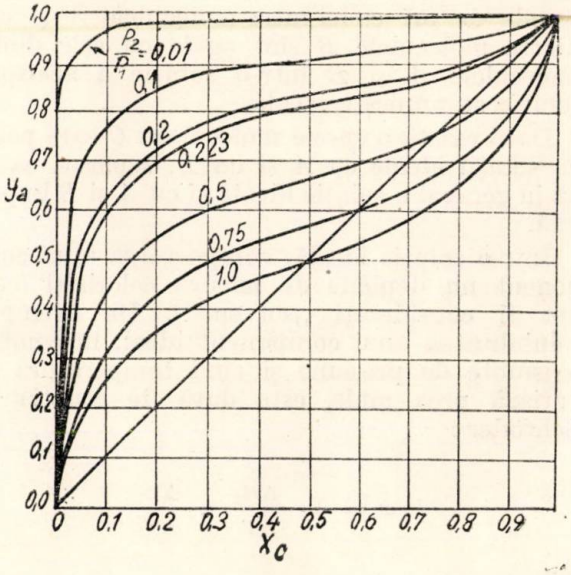


Fig. 10

la punctul critic începe la $x_c = 0{,}5$ cînd $\frac{P_2}{P_1} = 1$ și încetează la $\frac{P_2}{P_1} = e^{-3/2} = 0{,}223$, cînd $x_c = 1$.

Deci condiția ca $x_c = y_a = x_a$ este ca $x_a = 0{,}5$ și $\frac{P_2}{P_1} > 0{,}223$, respectiv $\left(\frac{P_1}{P_2}\right)_c < 4{,}48$.

Dacă $x_c \neq y_a$ și reprezentăm ecuația (39) în sistemul $y_a = f(x_c)$ la diferite valori a raportului $\frac{P_2}{P_1}$, obținem curbele din fig. 10.

Cu ajutorul acestor curbe se poate evalua compoziția vaporilor la punctul critic de solubilitate din coordonatele (T_c, x_c) a acestuia.

Bibliografie

[1] *Perry J. H.* : Chemical Engineers Handbook, 1950.
[2] *Gurvici V. L.* : Solvenți selectivi în Prel. Petr., Moscova, 1953.
[3] *Horsley L.* : Tabele de amestecuri azeotrope. Ed. rusă, Moscova 1951.
[4] *Nenițescu C. D.* : Manualul Ing. Chimist, Vol. 2, Buc. 1952.
[5] *Othmer D. F.* : Ind. Eng. Chem. nr. 12, 1949.
[6] *Angelescu E.* : Bul. Secț. Științ. Acad. Rom. nr. 10, vol. 29, 19.
[7] *Hildebrandt J. H.* : Solubility of Non-Electrolytes, New-York 1950.

ECHILIBRUL LICHID-SOLID IN SISTEME IDEALE

APLICAȚIE LA AMESTECURILE DE XILENI

Ing. I. CIOLAN

Vom considera în primul rînd două specii moleculare A și B în fază lichidă. Dacă interacțiunile de ori ce fel între moleculele A și cele dintre moleculele B sînt egale cu cele dintre moleculele A și B într-o soluție a acestora, soluția se numește ideală.

Dacă există o specie moleculară C care poate da soluții ideale cu A și cu B, separat, ea va da în general o soluție ideală și cu A și B împreună.

Într-o soluție ideală, comportarea unui component nu depinde de natura celorlalți (care pot fi considerați „solvent"). De exemplu, solubilitatea unui component ideal, în condiții obișnuite de presiune și cînd temperatura nu variază prea mult, este dată de ecuația lui Schröder:

$$ln\, x = -\frac{\Delta H_t}{RT} + \frac{\Delta H_t}{RT_t} \qquad (1)$$

sau

$$log\, x = -\frac{\Delta H_t}{4{,}575.T} + \frac{\Delta H_t}{4{,}575.T_t} \qquad (2)$$

și

$$log\, x = -\frac{\Delta H_t}{4{,}575}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right), \qquad (3)$$

în care T este temperatura absolută, în °K,

T_t — temperatura absolută de topire a componentului, în °K

ΔH_t — căldura de topire a componentului considerat pur, în cal/mol.

$$4{,}575 = 2{,}303.\ R.\ \text{cal/mol. grd.}$$

x = fracția molară a componentului considerat, într-o soluție ideală, la saturație. Trebuie calculat cu erori $< 1\%$.

Pentru a obține valori ale lui x cu aproximație de ordinul 1%, deci erori de ordinul 0,01 pentru $log\, x$ este indicată utilizarea ecuației lui Schröder în forma (3) și a unei rigle de calcul de 25 cm.

Pentru exemplificare s-a ales cazul a patru componenți care dau soluții practic ideale între ei: etilbenzen, *orto*, *meta*, și *para*-xilen.

Redăm în tabela 1 proprietățile lor, folosite în acest calcul:

Proprietățile componenților

Tabela 1

Component	T_t °K	H_t cal/mol	$T_t^{-1} .10^3$
Etilbenzen	178,25	2190	5,6
o-xilen	248,01	3250	4,03
m-xilen	225,33	2765	4,44
p-xilen	286,46	4090	3,48

Vom considera mai departe un amestec comercial provenit din aromatizare, de compoziția:

etilbenzen	... 19,79	mol %
meta-xilen	... 42,14	mol %
orto-xilen	... 21,27	mol %
para-xilen	... 16,80	mol %
	100,00	mol %

Dacă există impurități de ordinul procentelor, cu structură chimică apropiată de a xilenilor, acestea se pot considera la un loc ca un al cincilea component. Ca proprietăți se poate lua media proprietăților impurităților sau valorile pentru puritatea de concentrație maximă, fără a face erori mari.

Pentru simplificare s-a considerat un amestec fără impurități.

Introducînd pe rînd valorile din tabela 1 în ecuația lui Schröder, obținem tabela 2.

S-a ales ca limită inferioară —160°C pentru a avea valori suficient de mici pentru x la toți componenții și +20°C ca limită superioară pentru că peste această temperatură, toți componenții sînt lichizi.

Completăm apoi tabela pentru toți componenții pînă la punctele de topire respective, mai departe ne mai putînd exista echilibrul soluție component solid.

Din cele de mai sus rezultă că domeniul de coexistență a fazelor solide și a celei lichide are două limite.

1) Temperatura limită inferioară determinată numai de numărul și natura componenților. Pentru un amestec de cristale pe care le încălzim, este temperatura la care apare prima picătură de lichid, la care deci, suma fracțiilor molare în faza lichidă date de ecuația lui Schröder pentru componenții existenți ($\sum x_1$ în

tabela 2) devine egală cu 1; la temperaturi inferioare faza lichidă nu poate apare.

Desigur, temperatura limită inferioară este mai mică decît temperatura de topire a oricărui component. Este motivul pentru care impurităţile coboară temperatura de apariţie a primei picături de lichid şi în general a punctului de topire.

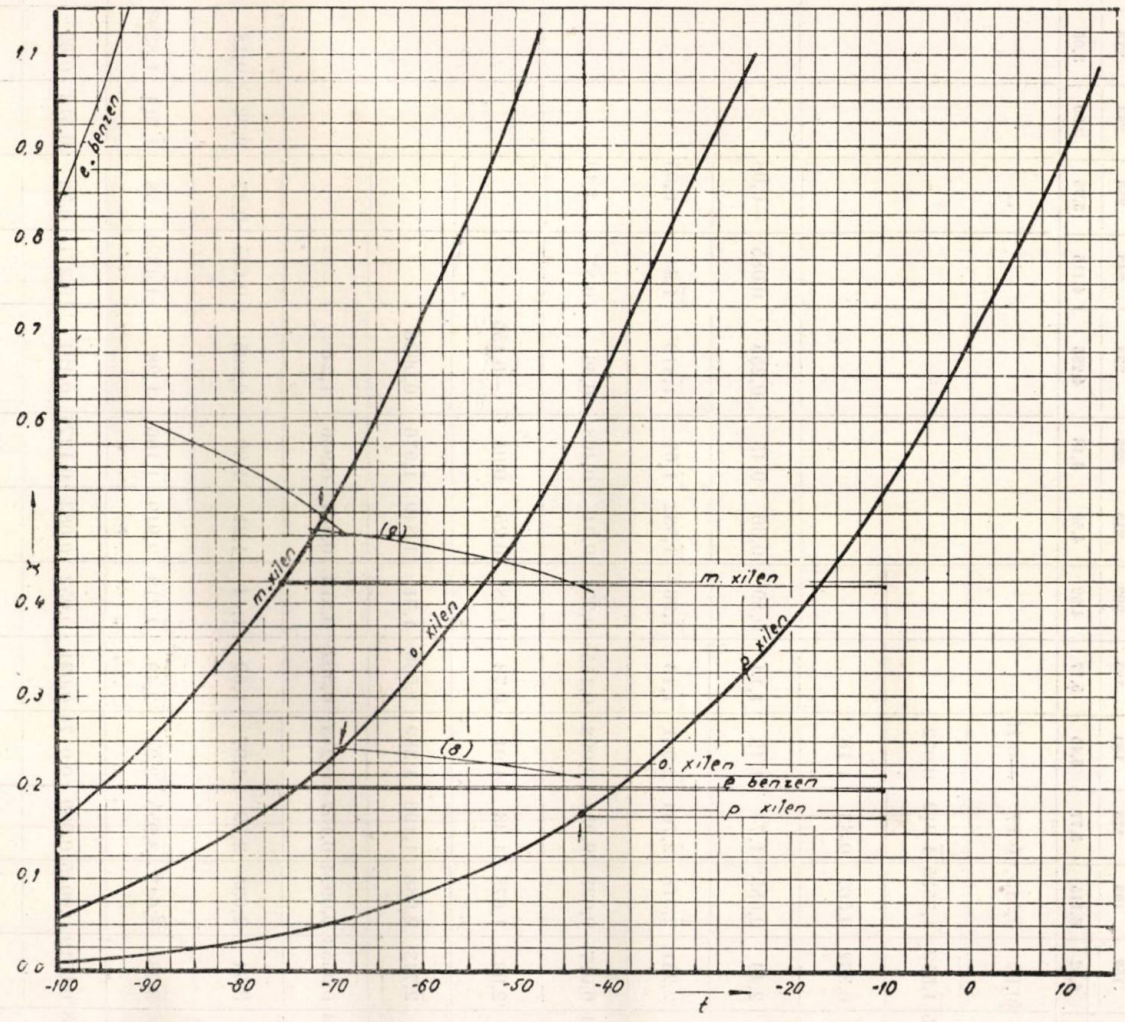


Fig. 1

Evident, temperatura limită inferioară nu depinde decît de numărul şi natura componenţilor. Încălzind un amestec de cristale dat, ea rămîne constantă ca şi compoziţia fazei lichide pînă cînd unul dintre componenţi trece complet în faza lichidă. Trecerea celorlalţi componenţi are loc ulterior cu creşterea continuă a temperaturii şi cu variaţia continuă a compoziţiei fazei lichide. Primul component care trece în soluţie se poate determina dintr-un bilanţ de materiale.

Notăm cu X „fracţiile molare" în amestecul de cristale iniţial, cu x fracţiile molare în faza lichidă după ecuaţia lui Schröder la temperatura limită inferioară şi cu N numărul de moli de soluţie formaţi dintr-un mol de amestec de cristale la dispariţia primului component solid [1]. Pentru aceasta avem:

$$Nx_1 = X_1 \quad \text{deci} \quad \frac{X_1}{x_1} = N \tag{4}$$

Pentru ceilalţi componenţi (i) care există şi în fază solidă:

$$Nx_i < X_i \quad \text{şi} \quad \frac{X_i}{x_i} > N \tag{5}$$

Va dispare deci mai întîi componentul pentru care raportul $\frac{X}{x}$ în condiţiile date este minim. Dacă raportul are valori egale şi minime pentru mai mulţi componenţi, aceasta înseamnă că ei dispar simultan, datorită unei compoziţii potrivite, de altfel puţin probabile, a amestecului de cristale.

Pentru amestecul considerat $\Sigma x_i = 1$ pentru temperatura de —101, 25° (obţinută prin

Tabela 2

t°C	−160	−150	−140	−130	−120	−110	−100	−90	−80	−70	−60	−50	−40	−30	−20	−10	0	10	20
T °K	113	123	133	143	153	163	173	183	193	203	213	223	233	243	253	263	273	283	293
$T^{-1}.10^3$	8,83	8,10	7,5	6,975	6,52	6,115	5,77	5,45	5,17	4,92	4,69	4,48	4,285	4,115	3,95	3,80	3,66	3,532	3,415
$(T_{t_{eb}} - T^{-1}).10^3$	3,23	2,5	1,9	1,375	0,92	0,515	0 17	—0,15											
$\log x_e$	$\bar{2}$,454	$\bar{2}$,804	$\bar{1}$,09	$\bar{1}$,3415	$\bar{1}$,559	$\bar{1}$,7535	$\bar{1}$ 919	0,072											
x_e	0,028	0,063	0,123	0,219	0,362	0,567	0,83	1 18											
$\left(T_{t_0}^{-1} - T^{-1}\right).10^3$	4,80	4,07	3,47	2,945	2,49	2,085	1,74	1,42	1,14	0,89	0,66	0,45	0,255	0,085	−0,08				
$\log x_0$	$\bar{4}$,59	$\bar{3}$,108	$\bar{3}$,535	$\bar{3}$,908	$\bar{2}$,231	$\bar{2}$,518	$\bar{2}$,764	$\bar{2}$,991	$\bar{1}$,19	$\bar{1}$,364	$\bar{1}$,532	$\bar{1}$,67	$\bar{1}$,819	$\bar{1}$,94	0,05				
x_0	0,0004	0,0013	0,0034	0,0081	0,017	0,033	0,058	0,098	0,155	0,231	0,34	0,468	0,66	0,87	1,14				
$\left(T_{t_m}^{-1} - T^{-1}\right).10^3$	4,39	3,66	3,06	2,535	2,08	1,675	1,33	1,01	0,73	0,48	0,25	0,04	−0,155						
$\log x_m$	$\bar{3}$,437	$\bar{3}$,787	$\bar{2}$,149	$\bar{2}$,469	$\bar{2}$,743	2,988	$\bar{1}$,196	$\bar{1}$,389	$\bar{1}$,559	$\bar{1}$,71	$\bar{1}$,849	$\bar{1}$,976	0,0936						
x_m	0,0022	0,0061	0,0141	0,0294	0,0553	0,0974	0,157	0,245	0,362	0,513	0,707	0,946	1,24						
$\left(T_{t_p}^{-1} - T^{-1}\right).10^3$	5,35	4,62	4,02	3,495	3,04	2,635	2,29	1,97	1,69	1,44	1,21	1,00	0,805	0,635	0,47	0,32	0,18	0,052	−0,065
$\log x_p$	$\bar{5}$,22	$\bar{5}$,87	$\bar{4}$,405	$\bar{4}$,877	$\bar{3}$,284	$\bar{3}$,647	$\bar{3}$,955	$\bar{2}$,24	$\bar{2}$,49	$\bar{2}$,713	$\bar{2}$,919	$\bar{1}$,106	$\bar{1}$,28	$\bar{1}$,4324	$\bar{1}$,58	$\bar{1}$,714	$\bar{1}$,8393	$\bar{1}$,954	0,058
x_p	—	—	0,0003	0,0008	0,0019	0,0045	0,009	0,0174	0,031	0,052	0,083	0,1276	0,191	0,271	0,38	0,518	0,69	0,899	1,142
$\Sigma\ x_i$	0,031	0,071	0,14	0,258	0,436	0,701	1,054												

reprezentarea grafică a $\Sigma x_i = f(t)$ și întretăierea cu orizontala $x = 1$). La această temperatură raportul $\frac{X}{x}$ este :

$$\frac{0,1979}{0,795} = 0,249 \text{ pentru etilbenzen}$$

$$\frac{0,4214}{0,148} = 2,85 \text{ pentru } m\text{-xilen}$$

$$\frac{0,2127}{0,053} = 4,02 \text{ pentru } o\text{-xilen}$$

$$\frac{0,1680}{0,007} = 24 \text{ pentru } p\text{-xilen}$$

Dispare deci etilenbenzenul și $N = 0,249$ moli. Determinarea temperaturii limite inferioare ne scutește de reprezentarea mai departe a valorilor „x" pentru temperaturi mai mici.

2) Temperatura limită superioară este determinată de concentrațiile și caracteristicile componenților. Pentru o soluție la o temperatură psficient de ridicată pe care o răcim, este temueratura la care apare primul cristal. Răcind mai departe, temperatura scade continuu și apar mereu cristale din același component la început, apoi și ai celorlalți componenți pe măsură ce x din ecuația Schröder scade. Temperatura limită superioară se determină cu ajutorul diagramei (1). Punem în abscisă temperatura (de la temperatura limită inferioară pînă la cea mai ridicată temperatură de topire din tabela 1 ; în ordonată fracția molară ; reprezentăm ecuația Schröder pentru toți componenții ; ducem orizontale pentru fracțiile molare din soluția dată spre stînga pînă la întretăierea orizontalei cu curba componentului respectiv. Temperatura maximă de întretăiere reprezintă limita superioară, iar componentul respectiv începe să cristalizeze primul. In cazul nostru componentul este p-xilenul.

Vom urmări procesul care are loc odată cu scăderea temperaturii. Considerăm un mol soluție pe care o răcim. Fracțiile molare vor fi reprezentate de orizontale pînă la temperatura limită superioară (—43° diagrama 1) cînd pentru primul concentrația devine egală cu cea de saturație dată de ecuația Schröder. Incepe să cristalizeze p-xilen. Ceilalți componenți rămîn nesaturați. In faza lichidă rămîn N moli soluție care satisfac relația :

$$N = X_{eb} + X_0 + X_m + N_{xp} \qquad (6)$$

în care, ca mai sus, X_i reprezintă moli într-un mol soluție inițială considerată, iar x_i fracții molare după ecuația Schröder.

Răcind mai departe, soluția se concentrează în componenții nesaturați (etilbenzen, o—și m—xilen) și totodată concentrațiile maxime posibile, cele de saturație scad. Procesul are loc după relația (6) pînă cînd începe să cristalizeze încă un component. Acesta se determină de asemenea cu primul, urmărind variația fracțiilor molare ale componenților nesaturați (x_i^*) pînă la întretăierea cu curbele de saturație respective. Relația (6) rămîne valabilă pînă la temperatura primei întretăieri.

Avem din (6) :

$$x_{eb}^* = \frac{X_{eb}(1 - x_p)}{X_{eb} + X_0 + X_m} \qquad (7)$$

$$x_0^* = \frac{X_0(1 - x_p)}{X_{eb} + X_0 + X_m} \qquad (8)$$

$$x_m^* = \frac{X_m(1 - x_p)}{X_{eb} + X_0 + X_m} \qquad (9)$$

Reprezentăm relațiile (8) (9) pentru diferite temperaturi pe diagrama (1) cu ajutorul datelor amestecului inițial și ale valorilor din tabela 2.

Pentru că în prealabil am determinat temperatura limitei inferioare, reprezentarea relației (7) este inutilă întrucît etilbenzenul este ultimul component care va cristaliza, la răcirea soluției.

Din diagrama (1) rezultă că al doilea component care va începe să cristalizeze va fi o-xilenul, la —69°. Deci, între —43° și —69° cristalizează numai p-xilen. Numărul de moli de soluție și de p-xilen cristalizat existenți în acest domeniu se poate calcula din relația (6).

Incepînd de la —69° relațiile (6) (7) (8) (9) evident nu mai sînt valabile. Putem scrie însă în mod asemănător :

$$N = X_{eb} + X_m + N(x_0 + x_p) \qquad (10)$$

și

$$x_m^* = \frac{X_m}{X_{eb} + X_m}[1 - (x_0 + x_p)] \qquad (11)$$

Reprezentînd relația (11) pe diagramă găsim temperatura la care începe să cristalizeze m-xilenul (—71°). Deci între —69° și —71° cristalizează numai o- și p-xilen și în acest domeniu este valabilă relația (10) din care se poate determina și N.

Mai departe este valabilă relația :

$$N = X_{eb} + (x_0 + x_m + x_p)N \qquad (12)$$

din care rezultă :

$$x_{eb}^* = 1 - (x_0 + x_m + x_p) \qquad (13)$$

care evident se va întretăia cu curba de saturație la temperatura limită inferioară. Relația (12) este de asemenea utilă pentru urmărirea variației N între —71° și —101, 25°, domeniu în care cristalizează o-, m- și p-xilen împreună.

Bibliografie

[1] *Karapetiant M. H.* : Termodinamica chimică. Ed. Tehnică 1953

[2] *Haines H. W., Powers J. M., Bennet R.B.* : p-Xilene from petroleum. Ind. Eng. Chem. iunie 1955.

ASUPRA CHIMISMULUI MONTEBRASITELOR

Ing. C. SUPERCEANU

Cercetarea sistematică a pegmatitelor granitice din Carpaţii Meridionali, în lumina concepţiei structurii zonare [1] şi a clasificării texturale — paragenetice [4], a dus la identificarea unei serii de minerale rare nesemnalate în R. P. R. pînă în prezent, şi printre care montebrasitul ocupă o poziţie predominantă.

Montebrasitul este un alumino-fosfat de litiu şi sodiu, din grupa ambligonitului, de tip (Li, Na) Al (OH,F) PO_4, cu conţinut de fluor şi hidroxil la care grupa-OH predomină în raport cu fluorul.

În prezenta notă se dau compoziţia chimică, analiza spectrografică şi caracteristicele geochimice mineralogice ale acestui mineral rar, care în Europa s-a identificat pînă în prezent numai în Franţa (Montebras), Finlanda (Eräjärvi) şi Suedia (Varuträsk).

Pegmatitele granitice, în care s-a determinat montebrasitul, sînt situate în Banatul estic, fiind reprezentate prin două filoane puternice, cu structură zonară, situate pe versantul estic al masivului cristalin al Semenicului [2], [3].

Mineralele rare, accesorii ale pegmatitului, sînt reprezentate prin montebrasit, columbit, niobotantalit, tantalit, beril, spodumen, lepidolit, casiterit, molibdenit, zircon, carnotit, rutil, titanit, microlit şi ilmenit. Toate aceste minerale apar foarte sporadic, ne totalizînd împreună nici 0,1% din masa pegmatitului.

Mineralele constitutive ale pegmatitului: microclin (50%), ortoză (10%), cuarţ (20%), albitoligoclaz (10%), albit, muscovit, sericit, biotit, granaţi (alamandin şi spesartin), apatit, turmalină, hornblendă, pirită, pirotină, marcasită, calcopirită, limonit, caolin, calcit, cordierit şi epidot.

Aceste aprox. 40 de minerale ce alcătuiesc pegmatitul sînt distribuite în următoarele zone concentrice:

— Zona laterală (5 — 20 cm) cu structuri aplitoide, granitice şi micrografice, este constituită din albitoligoclaz - cuarţ - muscovit - biotit-hornblendă-turmalină-almandin şi apatit.

— Zona intermediară, predomină ca volum, fiind caracterizată prin structura în blocuri de microclin, înglobate în cuarţ. În această zonă încep să apară incluziuni de metale rare.

— Zona centrală (nucleul cuarţos), este format din 80% cuarţ, conţine încă cristale de feldspaţi şi concentraţiuni locale de minerale rare, în special beril, columbit-tantalit, montebrasit etc.

MONTEBRASITUL (Li, Na) Al (OH,F)PO_4 a fost descoperit sub forma cîtorva cristale, în zona centrală cuarţoasă a pegmatitului.

Cristalele triclinice de montebrasit sînt idiomorfe şi hipidiomorfe de culoare albur-ie-verzuie, formele predominante fiind (100) (010), (110) şi (011). Dimensiunile cristalelor cu aspect prismatic, variază între 2—7 cm. Prezintă clivaj bun după (100). Greutatea specifică este de 3,03 — 3,97. În cazul cînd conţine incluziuni de minerale metalice (tantalit, casiterit) în jurul acestora se dezvoltă o aureolă de culoare verde intens.

Analiza chimică, executată asupra cîtorva cristale pure a dat 45,9 — 49,05% P_2O_5, 30 — 31,26% Al_2O_3, 5,81 — 7,13% Li_2O,3,67 — 6,02% NaO_2 şi 1,26 — 1,47% F. Celelalte componente, adică CaO, MgO SiO_2, Fe şi Mn sînt provenite din impurităţi.

Montebrasitul verzui este afectat de procese de albitizare, fiind îmbogăţit în sodiu şi uşor alterat superficial cu formare de fosfaţi din grupa dahlitului.

Cristalele de montebrasit, cu incluziuni de minerale negre (columbit, tantalit, casiterit, ilmenit etc) bineînţeles că vor conţine cantităţi variabile de Nb, Ta, Sn, Fe, Ti, Mn şi alte elemente provenite din mineralele străine amintite.

Prin *analiza spectrografică*, s-au identificat o serie de elemente şi anume:

— prezenţa litiului a fost confirmată şi spectrografic prin liniile 3232,61 şi 4603,2 Å (fig. 1 şi fig. 2)

— rubidiu (4215,56 şi 4201,81 Å)

— galiu (2943,64 şi 2944,14 Å)

Tabela 1

Comparaţia chimică a montebrasitelor cercetate în comparaţie cu termenii mineralogici analogi din pegmatitele din Suedia, Finlanda şi S.U.A.

Comp. chimică %	Analiza montebrasitelor indigene			SUEDIA	FINLANDA	STATELE UNITE
	Montebrasit alb	Montebrasit verziu	Montebrasit verzui cu incluziuni de minerale negre	Varuräsk	Erājārvi	Hebron Maine
1	2	3	4	5	6	7
P_2O_5	49,05	49,05	47,79	47,79	47,30	47,44
Al_2O_3	31,26	30,05	30,81	34,39	37,74	33,90
Ga_2O_3	spectr.	—	—	—	—	—
In_2O_3	spectr.	—	—	—	—	—
Li_2O	7,43	5,62	5,84	9,14	9,09	9,24
Na_2O	3,67	6,02	5,20	2,17	0,39	0,66
K_2O	0,55	0,62	0,56	—	0,01	—
Rb_2O	spectr.	—	—	0,034	0,023	0,021
CaO	1,56	2,46	1,85	—	1,02	—
MgO	0,01	—	—	—	0,01	—
SiO_2	3,38	2,55	1,18	—	—	—
TiO_2	—	spectr.	0,02	—	0,01	—
Nb	—	spectr.	0,01	—	—	—
Ta	—	—	spectr.	—	—	—
Sn	—	spectr.	spectr.	—	—	—
Fe	0,57	0,68	1,15	0,03	—	—
Mn	0,07	0,10	0,21	—	—	—
F	1,46	1,26	1,32	1,80	3,55	5,45
H_2O^+	5,41	5,46	5,32	5,29	4,14	4,98
H_2O^-	0,12	0,08	0,09	0,10	0,14	0,07

— indiu (3039,36 şi 3256,09 Å)
— staniu (3034,13 şi 3175 Å)
— titan (3186,45 şi 3175 Å)
— niobiu (3094,18 Å)

Exceptînd litiul, toate elementele sînt prezentate în concentraţiuni cuprinse în domeniu 0,001 — 0,01%. Poziţia geochimică a microelementelor în raport cu mineralele constitutive este următoarea :

— Galiul (Ga^{3+} $R_i = 0,62$ Å) şi indiul (In^{3+} $R_i = 0,81$ Å) substituie izomorf endocriptic aluminiul Al^{3+} $R_i = 0,51$ Å)

— Rubidiul (Rb^{1+} $R_i = 1,47$ Å) şi potasiul (K^{1+} $R_i = 1,33$ Å) sînt fixate în golurile reţelei cristaline de (Li, Na)Al(OH, F)PO_4.

— Titanul, niobiul, tantalul, staniul, fierul, manganul, siliciul, magneziul etc provin —

după cum s-a amintit, din incluziuni mecanice de minerale străine.

Microchimic, montebrasitul (dizolvat în HCl) se identifică cu $K_3Fe(CN)_6$ + urotropină, formîndu-se cristale galbene hexagonale și radiare ale complexului $Li_3Fe(CN)_6 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 4H_2O$. Conținutul mare în fosfor s-a pus în evidență prin cunoscuta reacție cu molibdat de amoniu + monoetanolamină ce formează cristale rombice galbene.

Conform proprietăților optice ($2V = 71 - 85°$), $N_g - N_p = 1{,}62 - 1{,}60 = 0{,}02$) mineralul se încadrează în grupa montebrasitelor sodice, ce se apropie de grupa fremontitului (Na, Li) Al (OH,F) PO_4.

La aceste serii isomorfe: LiAl (OH) PO_4 — LiAl (F) PO_4 — NaAl (OH) PO_4 — NaAl (F) PO_4, odată cu scăderea conținutului de fluor, variază și proprietățile optice, ceea ce a constituit baza pe care *A. Winchell*, a trasat diagramele respective. În montebrasite însă constantele optice sînt influențate și de variația Na_2O, K_2O, FeO, Fe_2O_3, MgO și CaO.

Agregatele prismatice de montebrasit, sînt substituite periferic infiltrativ de cuarț și albit. Procesul infiltrativ de albitizare metasomatică (hidrotermală), care s-a pus în evidență în zona blocurilor de microlin, a afectat și cristalele de montebrasit, care frecvent sînt bordate de coroane de reacție formate dintr-o concreștere intimă de albit, cuarț și agregate lamelare și radiare microcristaline de lepidolit. În faza de albitizare metalele alcaline (K din microlin și Li din montebrasit) sînt substituite prin Na. La periferia prismelor de montebrasit s-au identificat și cristale milimetrice de spodumen.

În masa pegmatitului, în special în zona intermediară în blocuri și în zona nucleului cuarțos, montebrasitul este asociat paragenetic cu cuarțul, microclinul, columbitul — tantalitul, berilul și turmalina.

Prin compoziția sa chimică și caracteristicele sale mineralogice montebrasitul studiat se apropie de varietățile de la Varuträsk (Suedia) și termenii mineralogici analogi din pegmatitele din Statul Maine din S.U.A.

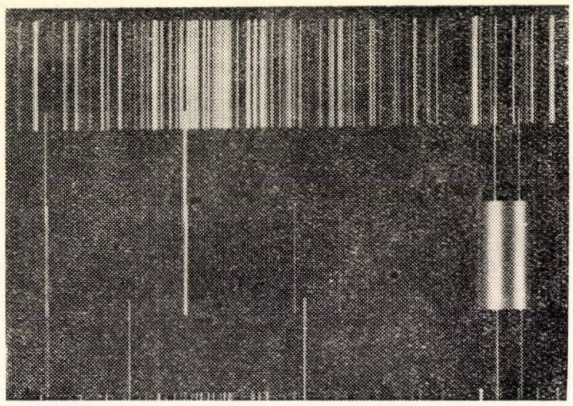


Fig. 1. Spectrograma montebrasitului, încadrată de etaloane pe bază de Fe, Li și Sn, în intervalul 3060—3300 Å. Linia caracteristică Li 3232,7 Å, din zona stîngă a spectrogramei și grupul Al 3082,16—3092,71 Å (din dreapta) sînt deosebit de intense.

I Spectrograma etalon a fierului
II Spectrograma etalon a $LiNO_3$ (Li^+)
III Spectrograma montebrasitului pur (cristale)
IV Spectrograma etalon 1% Sn (Sn^{2+}) (Mărire 8 x)

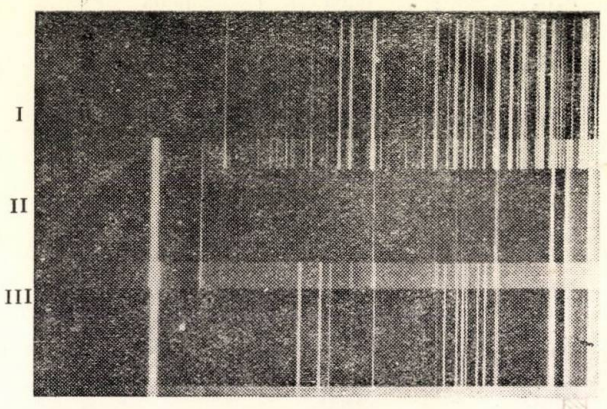


Fig. 2. Spectrograma montebrasitului, în intervalul 4300—4700 Å. Prezența calitativă și cantitativă a litiului este determinată prin linia spectrală caracteristică Li 4603,2 Å din stînga figurii:

I Spectrul etalon al fierului
II Spectrograma etalon a $LiNO_3$ (Li^+)
III Spectrograma montebrasitului (Mărire 8 x)

Bibliografie

[1] *Cameron E. N., Jahns R. H., Mc Nair A. H.* and *Page L. R.*: Internal structure of granitic pegmatites. Econ. Geol. Monograph, 2, 1949.

[2] *Dittler E.* und *Kirnbauer F.*: Ueber das neue Beryllvorkommen von Teregova in Rumänien. Z. f. Prakt. Geol. 1931, Heft 4.

[3] *Schadler J.*: Ein neues Beryllvorkommen (Teregova, Banat) .Verh. d. Geol. Bund. Anst., Wien, 1930, S. 224.

[4] *Vlasov K. A.*: Isv. Ac. Nauk. SSSR, nr. 2, 1952.

CELULĂ PENTRU DOZĂRI BAZATE PE MICRODIFUZIUNE

M. D. MEZINCESCU şi ELENA CRISTEA

de la Laboratorul de Chimie Generală al Facultăţii de Medicină

I. In 1933, E. J. Conway [1] a elaborat o metodă generală pentru dozarea substanţelor gazoase sau volatile, bazată pe „microdifuziunea" lor. Potrivit acestei metode, amoniacul din soluţiile sărurilor sale (spre exemplu) se dozează în felul următor: soluţia cuprinzînd sarea de amoniu este adusă în imediata vecinătate a unei soluţii acide, într-un spaţiu închis cît mai restrîns; ea este apoi alcalinizată, pentru

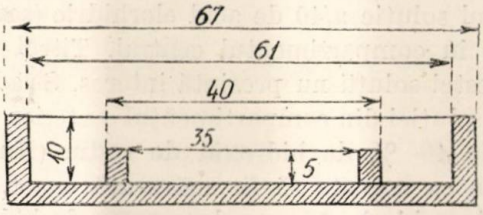


Fig. 1 Celula Conway

ca amoniacul să fie pus în libertate şi se aşteaptă ca acesta să difuzeze din soluţia alcalină în atmosfera înconjurătoare, de unde este absorbit de soluţia acidă; în fine, după desăvîrşirea acestui proces, amoniacul este dozat prin titrimetrie sau colorimetrie. In mod asemănător se pot doza o serie întreagă de substanţe difuzibile: amine volatile, alcool, acetonă, halogeni, precum şi compuşi care pot libera asemenea substanţe, spre exemplu ureea şi carbonaţii.

In urma unui studiu amănunţit a condiţiilor generale în care difuzează în atmosfera înconjurătoare substanţele gazoase şi volatile dizolvate, Conway a stabilit că dozările de acest fel se pot face cel mai bine cu ajutorul unei celule de difuziune de formă şi dimensiuni bine determinate, aşa zisa „unitate Conway". Aceasta este, în esenţă, o mică placă Petri cu o „fîntînă" centrală, confecţionată din sticlă (după cum se vede în fig. 1). Ea are pereţi relativ groşi cu marginea rodată şi se poate închide ermetic cu un capac de sticlă. In compartimentul exterior se pune lichidul în care se liberează substanţa volatilă, iar în compartimentul interior soluţia în care aceasta urmează să difuzeze.

Metodele de dozare bazate pe microdifuziune prezintă avantaje importante: (*a*) în afară de titrarea sau colorimetrarea finală, ele necesită numai cîteva pipetări; (*b*) cu ajutorul acestor metode se pot face simultan un număr mare de analize, limitat numai de numărul celulelor la dispoziţie; (*c*) metodele convin perfect lucrului la scara microanalitică, îngăduie chiar şi dozarea fracţiunilor de microgram. Menţionăm, în special, că dozarea amoniacului prin microdifuziune simplifică în foarte mare măsură dozările (în serie) de azot total prin kjeldahlizare şi de uree prin hidroliză cu ureează.

Unităţile Conway, care se utilizează pe scară întinsă în alte părţi, nu se găsesc în ţara noastră. Ele se pot confecţiona numai prin modelarea sticlei în forme, într-o fabrică de obiecte de sticlă. Pare probabil însă că punerea la punct a producţiei lor industriale de către o fabrică din ţară nu ar fi rentabilă, căci s-ar cere desigur prea puţine. In aceste condiţii, am socotit că introducerea unei celule de difuziune din sticlă suflată, potrivit desenată şi uşor de confecţionat ar fi de mare folos, căci ar permite introducerea metodelor bazate pe microdifuziune în toate laboratoarele noastre. In cele ce urmează descriem celula de difuziune de acest fel, pe care o propunem şi aducem date care demonstrează că ea poate înlocui perfect unitatea Conway.

II. Celula de difuziune pe care am imaginat-o se aseamănă cu cea descrisă de curînd de Wüst [3]; prezintă însă faţă de aceasta diverse avantaje importante, după cum se va vedea. In principiu, ea este constituită dintr-un flacon de sticlă cu dop rodat *), în fundul căruia s-a sudat un inel de sticlă. Acesta delimitează două compartimente: unul exterior, pentru soluţia care cedează substanţa volatilă, şi altul central, în care se pune soluţia absorbantă. Forma şi dimensiunile flaconului sînt arătate în fig. 2 şi 3. Ele au fost astfel alese încît volumul flaconului să fie cît mai mic în raport cu

*) Pare probabil că în locul dopului rodat s-ar putea folosi un dop de cauciuc cu condiţia ca acesta să nu libereze substanţe volatile care ar putea turbura dozarea.

suprafaţa celor două compartimente. Intr-adevăr cum este uşor de înţeles (cum au arătat de altfel şi diverse experienţe speciale făcute de Conway),

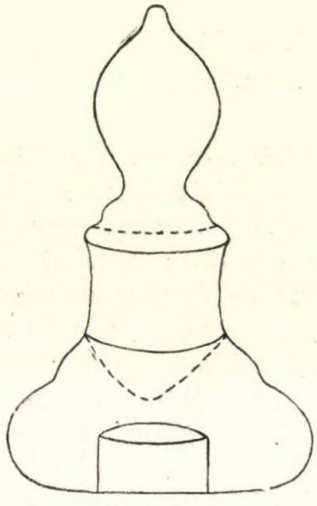


Fig. 2 Schiţa celulei propusă de autori

viteza de difuziune dintr-un compartiment într-altul creşte odată cu suprafaţa celor două soluţii şi scade, de o parte, cînd distanţa liniară

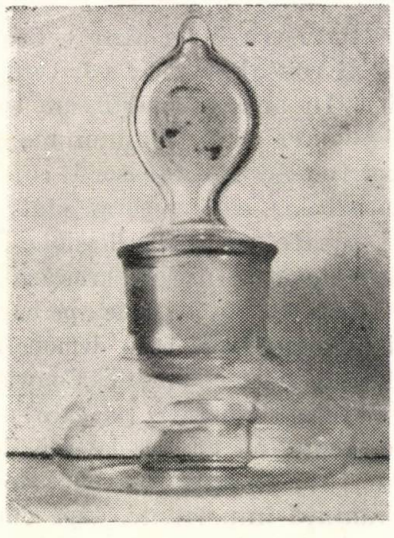


Fig. 3 Fotografia celulei propusă de autori

mijlocie parcursă de molecule creşte, de altă parte, cînd volumul atmosferei înconjurătoare creşte. Tocmai pentru ca acest volum să fie cît mai mic, dopul flaconului protuberează către interior **). In fapt, volumul celulei noastre, de circa 30 ml, este aproximativ egal cu volumul unităţii Conway. Totuşi suprafaţa celor două compartimente, de circa 20 cm^2, este mai mică, însă numai cu circa 30%, ceea ce nu determină o lungire excesivă a timpului de difuziune.

III. Celula noastră se foloseşte la fel ca unitatea Conway. Pentru dozarea amoniacului se procedează aşa cum s-a arătat în principiu, la început. Dăm aici cîteva detalii tehnice complimentare în privinţa felului cum se dozează amoniacul format prin mineralizarea substanţelor organice (în vederea determinării azotului total). Produsul digestiei acide este diluat într-un flacon cotat, astfel încît să se obţină o soluţie curpinzînd de la 20 la 200 micrograme azot pe mililitru. Se introduce 1 ml din această soluţie în compartimentul exterior al celulei şi 1 ml soluţie $n/40$ de acid clorhidric (sau sulfuric) în compartimentul central. Titrul exact al acestei soluţii nu prezintă interes. Se adaugă apoi soluţiei din compartimentul exterior 1 ml soluţie 40 % de hidroxid de sodiu. (Nu este nevoie ca aceasta să fie măsurată exact. Trebuie în schimb să nu se lase urme de hidroxid pe rodaj). Se închide apoi, imediat, flaconul; se amestecă lichidul din compartimentul exterior prin rotire pe masă; şi se aşteaptă pînă cînd s-a desăvîrşit difuziunea amoniacului, adică circa trei ore la temperatura camerei; viteza difuziunii creşte desigur cu temperatura). La expirarea acestui interval (sau oricînd mai tîrziu) se trec 0,5 ml soluţie acidă din compartimentul central într-un flacon cotat de 25 ml, se diluează la circa 15 ml, se adaugă 5 ml reactiv Nessler (preparat după reţeta lui Folin), se completează la semn şi se colorimetrează. Totodată se colorimetrează şi un standard convenabil de sulfat de amoniu (preparat prin dizolvarea sării în soluţie clorhidrică sau sulfurică $n/40$). In locul standardului se poate folosi o curbă de referinţă, dacă se lucrează totdeauna în aceleaşi condiţii.

IV. In tabela 1 se dau rezultatele unor dozări de amoniac (în soluţii de sulfat de amoniu) făcute cu ajutorul celulei noastre, potrivit metodei descrise, variindu-se însă durata difuziunii. Aceste rezultate demonstrează că după trei ore difuziunea este completă, chiar cînd se dozează cantităţi de amoniac de peste 200 micrograme (200 micrograme N = 243,8 micrograme amoniac). Datele din tabelă mai arată că după 3 ore de difuziune se obţin totdeauna rezultate

**) Mai menţionăm un detaliu: fîntîna centrală este puţin excentrică, pentru ca introducerea lichidelor (cu pipeta în compartimentul exterior să se facă mai uşor.

Tabela 1

N introdus în compartimentul exterior	N găsit în compartimentul central după intervale de timp de:		
	1 oră	2 ore	3 ore
20	14,0	—	—
20	—	17,8	—
20	—	18,8	—
20	—	—	19,7
40	30,4	—	—
40	—	39,2	—
80	66,4	—	—
80	—	76,4	—
80	—	—	79,6
100	86,0	—	—
100	—	93,0	—
100	—	95,0	—
100	—	—	102,0
100	—	—	99,5
200	—	195,3	—
200	—	192,2	—
200	—	—	199,4
200	—	—	195,7

corecte, în limitele de eroare ale metodelor colorimetrice. Cînd se dozează amoniacul cu unitatea Conway, folosindu-se volumele de soluții

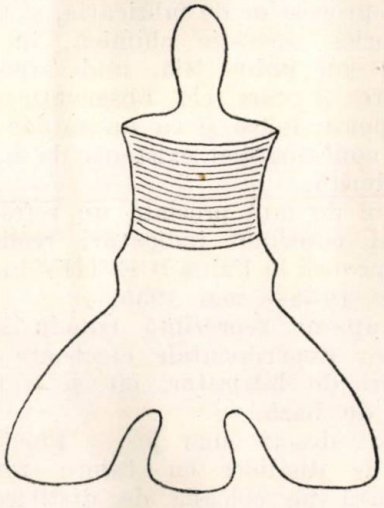


Fig. 4 Celula lui Wüst

arătate în paragraful precedent pentru difuziunea completă a unor cantități de amoniac de circa 100 micrograme, trebuie să se aștepte 2 ore. Prin urmare, dozările cu celula noastră reclamă un timp care este mai mare numai cu 50% decît cel necesar pentru dozările cu unitatea Conway. (Diferența corespunde perfect diferenței dintre suprafețele utile ale celulelor; într-adevăr, S (cm^2) $\times T$ (minute) $= 360$ pentru ambele celule).

V. In încheiere, este util să arătăm ce diferențe există între celula propusă de Wüst și aceea pe care am descris-o și să subliniem avantajele pe care le prezintă celula noastră.

Celula lui Wüst este un balonaș cu dop rodat și cu fondul profilat prin suflare, așa cum se arată în fig. 4. In fapt, Wüst a reluat o idee mai veche a lui Kirk [2], care a propus o celulă cu capac, ca celula lui Conway, confecționată însă dintr-o eprubetă largă a cărui fund a fost profilat, a fost apoi tăiat și i s-a rodat marginea, astfel încît să poată fi închis cu o placă de sticlă (fig. 5).

Atît celula lui Wüst, cît și cea a lui Kirk, se confecționează relativ greu, iar dimensiunile adînciturilor fundului nu pot să fie foarte bine controlate. Pe de altă parte, adînciturile nu pot avea suprafețe plane, astfel încît pentru acoperirea suprafețelor este nevoie de volume relativ mari de lichid. Difuziunea din lichidul exterior în atmosferă se face însă cu atît mai ușor cu cît lichidul se află în strat mai subțire: de aceea în ambele celule se face relativ încet.

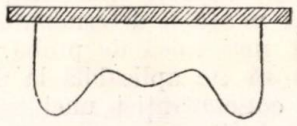


Fig. 5 Celula lui Kirk

In fine, este foarte greu — la drept vorbind, imposibil — să se confecționeze celule cu volume deajuns de mici față de suprafețele celor două compartimente; de aceea celula lui Wüst are un volum de circa trei ori mai mare decît celula noastră. Acest factor influențează și el în mod foarte defavorabil viteza de difuziune. In fapt, după însuși datele lui Wüst, în celula sa, difuziunea unei cantități de amoniac cuprinzînd 212 micrograme azot reclamă de la 12 la 16 ore la 37°, de la 6 la 8 ore la 60° și de la 4 la 5 ore la 80°; pe cînd în celula noastră, difuziunea unei asemenea cantități se termină în mai puțin de trei ore *la temperatura ordinară* (de circa 20°).

Bibliografie

[1] *Conway E. J.*: Microdiffusion analysis and volumetric error, London, Crosby Lockwood and Son, 1939.
[2] *Kirk P. L.*: Microchemie, *16*, 26, 1934.
[3] *Wüst H.*: Klin. Wschr. *32*, 660, 1954.

REFRACTOMETRU DIFERENȚIAL CONTINUU PENTRU CONTROLUL PROCESELOR DE DISTILARE

Ing. GEORGETA SPIRESCU și Ș. MARINESCU

I. Generalități

In instalațiile petrolifere moderne, ca și în instalațiile de distilare, în genere, cele mai multe procese cer date analitice continue în scopul executării riguroase a controlului fabricației.

În sistemele de procese continue, capacitatea mare a acestor sisteme, necesitatea creșterii necontenite a calității produselor ca și aceea a lucrului la un nivel de calitate uniform, cer ca datele analitice să fie aplicate în conducerea proceselor cu o întîrziere minimă de timp.

Această condiție este satisfăcută de controlul analitic continuu al lichidelor în curgere, respectiv distilatelor, printr-o metodă de analiză care trebuie să îndeplinească următoarele condiții :

a) Schimbări mici de concentrație în lichidul în curgere să poată fi determinate rapid, pe o cantitate cît mai mică de probă.

b) Metoda să fie aplicabilă la determinarea continuă a concentrației unei serii mari de solvenți și soluții.

Una dintre metodele care satisfac aceste condiții și care implică minimum de dificultăți tehnice este bazată pe determinarea indicelui de refracție (față de celelalte metode bazate pe determinarea altor proprietăți fizice, ca : absorbție de lumină, conductibilitate, radioactivitate).

În aplicarea refractometriei la controlul coloanelor de distilare este mai simplu de determinat diferența dintre doi indici de refracție (al soluției de cercetat și al solventului pur care funcționează ca lichid de referință) decît valoarea absolută a indicelui de refracție.

Această ramură a refractometriei, în care se fac măsurări diferențiale, nebazate pe cantități absolute, se numește refractometrie diferențială și nu a fost aplicată pînă acum la noi în țară. Ea reprezintă o noutate în domeniul analizelor fizice atît de laborator cît și industriale, prin aceea că permite determinarea continuă a indicelui de refracție la lichide în curgere, spre deosebire de aparatele existente care sînt statice.

Controlul actual al proceselor de distilare se realizează cu ajutorul termometrelor, separarea fracțiunilor făcîndu-se în limita permisă de precizia acestor instrumente care este variabilă, iar analiza produselor fracționate se efectuează ulterior, în genere prin determinarea indicilor de refracție cu refractometrele uzuale (Abbé sau Pulfrich).

În afară de domeniul larg de aplicație pe care îl formează instalațiile de distilare, un alt domeniu în care refractometria diferențială se aplică cu succes este acel al cromatografiei pe coloană, metodă atît analitică cît și preparativă, în instalații de laborator și industriale.

În domeniul cromatografiei se poate afirma că metoda analizei diferențiale este cea mai simplă și cea mai indicată metodă de cercetare a eluatului, probele uzuale discontinui (analiza microscopică sau diverse reacții chimice de identificare) fiind anevoioase și reprezentînd o cheltuială importantă de timp.

În afară de aceste două domenii, refractometria diferențială se poate folosi și pentru controlul proceselor de fabricație, și în general pentru orice operație chimică, în fază de laborator sau industrială, unde apar lichide în curgere și care cer observații continue. Metoda poate folosi și ca un mijloc de menținere a concentrației existente la o anumită valoare dorită.

Articolul de față prezintă un refractometru diferențial continuu indicator, realizat cu mijloace proprii la Uzina ICECHIM în perioada octombrie 1954 — mai 1955.

Acest aparat reprezintă concluzia, atît a încercărilor experimentale efectuate pe două prototipuri de laborator, cît și a calculelor teoretice de bază.

Aparatul descris mai jos a funcționat pe coloana de distilare cu talere rotative și funcționează pe coloana de distilare a acetatului de vinil. Acest refractometru diferențial are o precizie de $\pm$ 0,00015 pentru Δn, deci egală cu cea a refractometrului Abbé, față de care are avantajul că determinarea continuă a indicelui de refracție al lichidului în curgere reprezintă un mijloc de control al proceselor în desfășurare.

II. Principiul aparatului

Într-un sistem format din două prisme adiacente, una conținînd lichidul de cercetat (indice de refracție $= n_1$) iar cealaltă lichidul de referință cu indice cunoscut (n_0) variația diferenței Δn dintre cei doi indici (datorită variației lui n_1) provoacă devierea unei raze de lumină, deviere care poate fi detectată de un receptor oarecare. Spotul luminos se află

la zero cînd $n_1 = n_o$ și suferă o deplasare proporțională cu $\Delta n = n_1 - n_0$, cînd lichidele sînt diferite. Aparatul semnalează prin deplasarea spotului, schimbările apărute în concentrația lichidului curent, indicînd apariția unei noi fracțiuni la distilare; în afară de aceasta, din valoarea deplasării citite, cu ajutorul unui calcul foarte simplu se obține și valoarea indicelui de refracție al substanței de cercetat.

În cazul soluțiilor diluate, indicele de refracție se poate considera mărime aditivă, iar Δn direct proporțional cu concentrația.

În cazul soluțiilor concentrate, analiza refractometrică diferențială se face cu ajutorul unei curbe etalon $c = f(\Delta n)$ trasate pe amestecuri de substanțe pure.

III. Descrierea schematică a aparatului.

1. *Schema optică generală.* Un bec auto de 30 W formează sursa de lumină. Lumina

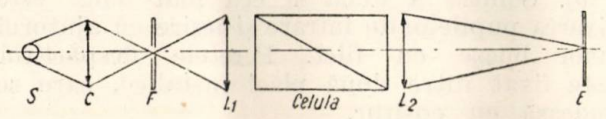


Fig. 1. Schema optică generală

dată de sursă este concentrată în focarul unui condensor C format dintr-un sistem de două lentile convergente (fig. 1).

În focarul condensorului este plasată o fantă formată din două lame de oțel, cu distanță reglabilă.

O lentilă convergentă L_1 așezată la o distanță egală cu distanța ei focală față de fantă, are rolul de a da un fascicol paralel de lumină.

În drumul acestui fascicol paralel este așezată celula refractometrului care va fi descrisă amănunțit mai departe. Fascicolul paralel luminos care iese din celulă (deviat sau nedeviat) intră apoi într-o lentilă convergentă L_2 cu distanță focală mare, care formează o imagine reală a fantei în focarul său.

În focar este așezat un ecran gradat translucid pe care se prinde imaginea fantei.

2. *Celula refractometrului.* Celula refractometrului este formată dintr-un paralelipiped metalic cu cei doi pereți mai mici, paraleli, din sticlă, avînd un perete diagonal, tot din sticlă, care desparte cuva în două compartimente, în care se găsesc respectiv lichidul curent și cel de referință. Unghiul celulei este de 78°.

IV. Calculul optic

Ecuațiile de bază ale sistemului

1. Devierea dată de celulă

Notăm:

A este unghiul prismei

n_o — indicele de refracție al lichidului de referință

n_1 — indicele lichidului curent

$n_1 > n_o$

Lumina intră întîi în camera solventului, apoi în camera soluției. Aplicînd legile refracției:

$$\frac{\sin A}{\sin (A - B)} = \frac{n_1}{n_0} \tag{1}$$

$$\frac{\sin C}{\sin B} = n_1 \tag{2}$$

Din ecuația (1) reiese că:

$$n_o = \frac{\sin (A - B)}{\sin A} n_1 \tag{3}$$

Înlocuind valorile lui n_1 și n_0 prin ecuațiile (2) și (3), diferența $(n_1 - n_o)$ devine:

$$n_1 - n_o = \frac{\sin C}{\sin B} - \frac{\sin (A - B)}{\sin A} \frac{\sin C}{\sin B} \tag{4}$$

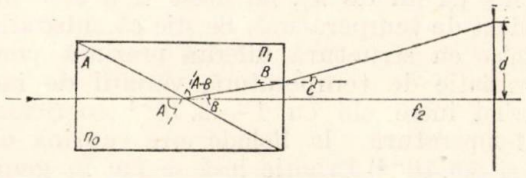


Fig. 2. Mersul razei în celula diferențială

sau

$$n_1 - n_o = \frac{\sin C}{\sin B}\left(1 - \frac{\sin (A - B)}{\sin A}\right), \tag{5}$$

$$n_1 - n_o = \frac{\sin C}{\sin B}\left(1 - \frac{\sin A \cos B - \sin B \cos A}{\sin A}\right) \tag{6}$$

$$n_1 - n_o = \sin C\left(\frac{1}{\sin B} - \frac{\sin A \cos B}{\sin A \sin B} + \frac{\sin B \cos A}{\sin B \sin A}\right) \tag{7}$$

După simplificare, ecuația devine:

$$n_1 - n_o = \sin C\left(\frac{1}{\sin B} - \operatorname{ctg} B + \operatorname{ctg} A\right) \tag{8}$$

Pentru unghiuri mici (sub 6°) sinusul unui unghi se poate confunda cu tangenta lui. De aceea termenul

$$\frac{1}{\sin B} = \frac{1}{\operatorname{tg} B} = \operatorname{ctg} B$$

se reduce cu $(-\operatorname{ctg} B)$ și $\sin C$ se poate înlocui cu $\operatorname{tg} C$.

$$n_1 - n_o = \operatorname{tg} C \operatorname{ctg} A \tag{9}$$

Devierea ($\operatorname{tg} C$) va fi egală cu:

$$\operatorname{tg} C = (n_1 - n_o) \operatorname{tg} A \tag{10}$$

2. Calculul deplasării finale cu ajutorul distanței focale a lentilei L_2. Dacă lentila L_2 de distanță focală f_2 este situată imediat după celula optică, se poate considera:

$$d = \operatorname{tg} C . f_2 \tag{11}$$

sau

$$d = (n_1 - n_0) . \operatorname{tg} A . f_2 \tag{12}$$

V. Influența temperaturii și a presiunii

2. *Influența t mperaturii*

Din principiul refractometrului diferențial reiese că unul din principalele avantaje ale acestei metode este faptul că nu implică necesitatea efectuării determinărilor la o anumită temperatură, respectiv a temperaturii indicate în tabele.

Această metodă cere numai menținerea unei temperaturi egale în cele două camere, temperatură care poate fi diferită de aceea la care s-a determinat indicele lichidului de referință și care poate varia atîta timp cît lichidele probă și referință au aproximativ aceeași temperatură.

Aceasta se explică teoretic prin faptul că principiul refractometrului diferențial este bazat pe deplasarea razei de lumină în funcție de Δn (și nu de n), iar acest Δn este independent de temperatură. Se știe că substanțele chimice cu structură diferită prezintă pentru 1° variație de temperatură, variații de indici diferind între ele cu $1 - 2.10^{-4}$ (coeficientul de temperatură la lichide este cuprins între 3,5 și $5,5.10^{-4}$) Practic însă se fac în general distilări de substanțe cu structură chimică similară, ceea ce face ca variația lui n_0 în funcție de temperatură să fie practic egală cu variația lui n, iar Δn să rămînă constant, deci independent de temperatură.

Acest lucru permite aparatului să lucreze fără termostat fiind suficientă menținerea temperaturii egale în cele două camere (cu variații de $\pm$ 0,2°) cu ajutorul unei mantale răcite cu apă, cu care este prevăzută celula.

2. *Influența presiunii.* Se știe că prin creșterea presiunii cu 1 at indicele de refracție al lichidelor crește cu aproximativ 3.10^{-5}. Așadar, variații normale ale presiunii barometrice produc schimbări neglijabile ale indicelui de refracție, cel puțin pentru precizia aparatului.

VI. Construcția aparatului

Refractometrul diferențial continuu este construit pe baza schemei optice expuse mai sus.

Părțile constituente ale aparatului (cu excepția receptorului montat pe un postament separat) sînt asamblate pe un banc optic, de care sînt fixate cu cleme și dispozitive culisante care permit mișcarea pieselor în lungul axului aparatului transversal pe ax și în înălțime.

Aparatul se compune din :

— sursa de lumină,
— colimatorul,
— celula diferențială,
— obiectivul,
— receptorul.

Sursa de lumină, colimatorul și obiectivul sînt de construcție clasică. Subliniem faptul că sursa de lumină este formată dintr-un bec auto de 30 Wați.

Originală din punct de vedere al construcției este celula diferențială, organul activ al aparatului, unde are loc refracția razei de lumină, proporțională cu Δn.

Celula este formată din cele două camere ale lichidului de referință și lichidului curent.

Pupila de intrare, pupila de ieșire și peretele transparent despărțitor situat la 78°, sînt formate din lame plan paralele de sticlă optică.

Pentru asamblarea celor două prizme formate, am elaborat două soluții :

a). Prima este asamblarea cu ajutorul unor flanșe metalice. Acest sistem permite demontarea lamelor de sticlă pentru curățire, prezintă însă dezavantajul de eventuala lor spargere la strîngerea între flanșe.

b). Soluția a doua și cea mai bună este fixarea pupilelor de intrare și ieșire cu ajutorul unor bucșe cu filet. Peretele despărțitor este fixat între două plăci metalice, care se sudează cu cositor.

În felul acesta se evită spargerea sticlelor, iar curățirea lor se face prin defiletarea bucșelor.

Camerele sînt prevăzute fiecare cu ștuțuri de intrare și ieșire a lichidelor și cu ștuțuri pentru termometre.

Lichidul curent intră pe la partea inferioară și iese pe la partea superioară pentru evitarea unei curgeri turbulente.

Cele două camere sînt prevăzute cu manta termostat, răcită cu apă, de temperatură constantă.

Receptorul, în forma lui mai simplă este format dintr-o cameră obscură, prevăzută cu o deschidere pentru intrarea razei de lumină, cu un vizor la partea superioară pentru observație și cu un ecran gradat în mm pe peretele opus obiectivului.

Acest receptor poate fi completat cu un ocular micrometric.

El poate fi înlocuit cu un grup de celule fotoelectrice cu ajutorul cărora se poate înregistra continuu variația indicelui și eventual comanda automat dirijarea distilatului.

VII. Montarea pe coloană

Aparatul s-a montat pe coloana de distilare în felul următor : distilatul (care circulă continuu), trece, înainte de a intra în celula optică, printr-un refrigerent de sticlă, răcit cu apă industrială pentru a fi adus la o temperatură egală cu temperatura camerii cu lichidul de referință.

Această cameră este menținută la aceeași temperatură cu ajutorul mantalei termostat prin care circulă apă de răcire ca și în refrigerent.

Experimentările făcute au dovedit că acest sistem de condiționare a temperaturii este suficient pentru a nu da erori în măsurarea indicilor de refracție. Temperatura se

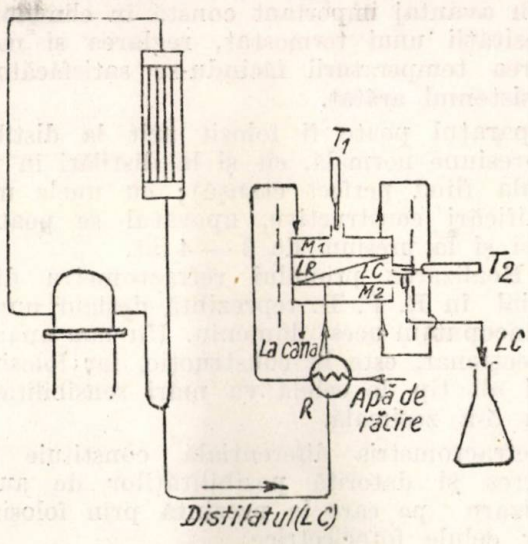


Fig. 3. Montarea pe coloana :
LR – lichid de referință ; *LC* – lichid curent ; M_1, M_2 – mantale de răcire ; *R* – refrigerent ; T_1 T_2 termometre

menține constantă în tot timpul distilării, variînd numai cu 2 — 3 zecimi de grad și în mod egal în cele două camere al celulei.

VIII. Sensibilitatea aparatului

Sensibilitatea practică a aparatului s-a determinat pe două căi (experimental) :

1. Folosind lichide cu indici diferiți (determinați la refractometrul Abbé) s-a observat deplasarea fantei în funcție de Δn, găsindu-se o deplasare de 1 mm pentru Δn de $1{,}5.10^{-4}$

2. S-a observat deplasarea fantei în cursul unei distilări de alcool izopropilic și s-au luat probe la fiecare deplasare de 1 mm a fantei. Determinîndu-se n cu refractometrul Abbé la probele luate s-a găsit că prezentau o diferență Δn de $1{,}5.10^{-4}$ ceea ce au verificat rezultatele obținute prin prima metodă.

În concluzie, sensibilitatea acestui refractometru diferențial este de $1{,}5.10^{-4}$, pentru Δn ceea ce coincide și cu sensibilitatea calculată teoretic.

IX. Modul de lucru

1. *Etalonarea.* Dacă aparatul este bine construit, etalonarea lui se poate face o singură dată pentru un număr mare și variat de distilări (controlîndu-se eventual la anumite intervale pentru a se vedea dacă nu a survenit vre-o schimbare, mișcarea vreunei piese etc.).

Practic, etalonarea se face în felul următor :

— Se umplu ambele compartimente cu lichidul de referință de indice de refracție cunoscut,

— se ia punctul zero al aparatului, prin poziția spotului luminos, după egalizarea temperaturii, obținută prin sistemul amintit mai sus.

2. *Separarea continuă a fracțiunilor la distilare și determinarea indicelui de refracție.* Se fac legăturile la conducta de distilat și legăturile de apă.

Cînd temperatura în cele două camere s-a egalat, se poate citi poziția spotului luminos, care se deplasează intermitent și net pe măsura succesiunii și în raport cu indicii lor de refracție.

Separarea fracțiunilor după Δn se face controlînd poziția spotului luminos, iar calculul indicelui de refracție al fracțiunei colectate respective se face după formula :

$$n_x = n \pm - d.\ 1{,}5.10^{-4}$$

în care :

n_x este indicele distilatului
n — indicele lichidului de referință
d — deplasarea fantei, în mm.

Semnul este dat de poziția spotului față de poziția zero.

În ceea ce privește liniaritatea, s-a constatat practic că această relație este liniară într-un interval de variație a lui n de 50.10^{-4}.

Așadar prototipul construit permite determinarea indicelui de refracție cu o sensibilitate de $1{,}5.10^{-4}$ într-un domeniu de variație a indicelui de 50.10^{-4}.

Dăm mai jos cîteva din rezultatele obținute cu acest aparat.

Tabela 1

Verificarea unor rezultate obținute la refractometrul diferențial, prin det. la refractometrul Abbé.

— Instalația de distilare : coloană cu talere rotative
— Material distilat : alcool izopropilic brut (petrolier)
— Lichid de referință ; alcool izopropilic pur n_D^{20} 1,3776
— Valoarea deplasării de 1 mm a sporului : $1{,}5.10^{-4}$.

Deplasarea, *d* în mm	n_D^{20} determinat la RD diferențial	n_D^{20} determinat la refractometrul Abbé
plus 6	1,3785	1,3785
plus 5	1,37835	1,3783—4
plus 4	1,3782	1,3782
plus 3	1,37805	1,3780
plus 1,5	1,37775	1,3778

Din aceste tabele rezultă că probele luate și indicii de refracție respectivi determinați au fost confirmați prin verificarea la refractometrul Abbé.

Rezultă, de asemenea, că puterea de separare optică a aparatului depășește pe aceea a refractometrului Abbé. Astfel, cu ajutorul refactometrului diferențial am separat cu

Tabela 2

Verificarea unor rezultate obținute la refractometrul diferențial prin det. la refractometrul Abbé.

— Instalația de distilare : coloana cu talere rotative
— Material de distilat : alcool etilic recuperat
— Lichid de referință : alcool etilic 95 % n_D^{20} 1,3654
— Valoarea deplasării de 1 mm a spotului $1{,}5.10^{-4}$.

Deplasarea d în mm	n_D^{20} determinat la rep. diferențial	n_D^{20} determinat la refract. Abbé
plus	1,3658	1,3658
plus 10	1,3649	1,3649
plus 8	1,3646	1,3646
plus 1,5	1,36362	1,3636
plus 0,5	1,36347	1,3635

titlul de încercare, două probe diferind între ele printr-o deplasare a spotului luminos cu 0,5 mm (deplasare perfect observabilă de altfel). Este evident că aceste probe controlate la refractometrul Abbé au prezentat același indice, deși ele difereau prin $0{,}75.10^{-4}$, diferență care nu poate fi pusă în evidență la refractometrul Abbé.

X. Avantaje și perspective

Refractometrul diferențal este primul aparat de acest tip realizat la noi în țară, reprezentînd un domeniu nou în analiza fizică cu aplicații directe și importante, deopotrivă în laborator ca și în industrie.

Acest aparat permite determinarea indicelui de refracție al lichidelor în curgere, spre deosebire de aparatele uzual folosite în acest scop, care sînt statice.

În felul acesta, determinarea indicelui de refracție care în mod obișnuit reprezintă o metodă de verificare a calității produsului finit, devine un mijloc de control al procesului în desfășurare.

Scopul urmărit de noi în realizarea acestui aparat a fost obținerea unei sensibilități relativ mari, suficientă în majoritatea distilărilor din industriile chimică, petroliferă, etc, cu cele mai simple mijloace posibile.

Acest lucru a fost realizat, folosind o celulă prismatică cu unghi mare — 78° — deci cu o deviere mare. Această construcție a celulei ne-a permis folosirea unei surse de lumină albă (bec auto) de intensitate mică și al unui ecran gradat drept receptor.

Aparatul construit la Uzina ICECHIM are o sensibilitate relativ mare, de $\pm 0{,}00015$ pentru Δn.

Simplitatea de construcție a aparatului este ilustrată de realizarea lui cu mijloacele proprii ale unei uzine chimice.

Manipularea refractometrului diferențial nu este complicată sau obositoare, observarea cu ochiul liber a deplasării unui spot luminos pe un ecran translucid gradat fiind comodă.

Un avantaj important constă în eliminarea necesității unui termostat, reglarea și menținerea temperaturii făcîndu-se satisfăcător cu sistemul arătat.

Aparatul poate fi folosit atît la distilări la presiune normală, cît și la distilări în vid (celula fiind perfect etanșă); cu unele mici modificări constructive, aparatul se poate folosi și la presiuni de 3 — 4 at.

Realizarea primului refractometru diferențial în R. P. R. reprezintă desigur numai un început în acest domeniu. Un nou aparat, perfecționat, este în construcție, iar folosirea unui alt tip de celulă va mări sensibilitatea la a 5-a zecimală.

Refractometria diferențială constituie un progres și datorită posibilităților de automatizare pe care le prezintă prin folosirea unor celule fotoelectrice.

Ea acoperă un gol în metodele de analiză fizică, de laborator și industrială, în controlul proceselor de fabricație, și al distilărilor, înlocuind și depășind în ceea ce privește domeniul de utilizare, refractometrele folosite în general la noi în țară, în industriile chimică, petroliferă, alimentară, etc.

Fabricarea aparatelor de acest fel de către industria optică de specialitate, va putea rezolva cu succes problema controlului continuu al fabricației în domeniile de mai sus, deschizînd în același timp și perspective largi de automatizare.

Lucrarea a fost înregistrată la Of. de Stat pentru Standarde și Invenții sub nr. 403904, aprilie 1956.

Bibliografie

[1] *Weisberger A.* : Metode fizice în chimia organică. Partea I-a, 1949.
[2] *Berl W.* : Metode fizice în analiza chimică, vol. I, 1950.
[3] *Debye* : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1946, p. 219.
[4] *Zaukelies, Frost* : Analytical Chemistry, 1949, nr. 6, p. 743.
[5] *Ashman* ș. a. : Analytical Chemistry, 1952, nr. 1, p. 191.
[6] *Gerson* ș. a. : Analytical Chemistry, 1952, nr. 3, p. 654.
[7] *Trenner* ș. a. : Analytical Chemistry, 1953, nr. 11, p. 1685.
[8] *Svensson* : Analytical Chemistry, 1953, nr. 6, p. 913.
[9] *Fink* : Oester. Chem. Ztg., 1954, nr. 7—8, p. 93.
[10] *Mc. Cornick* : Analyst 1951, p. 562.
[11] *Glenn* ș. a. : Analytical Chemistry, 1952, p. 1138.
[12] *Miller* ș. a. : Analytical Chemistry, 1952, p. 1087.

CONSIDERAŢII CU PRIVIRE LA ORGANIZAREA DOCUMENTĂRII IN CHIMIE*)

Ing. M. LÖBEL

In articolul de faţă ne propunem să facem o prezentare a căilor celor mai juste pentru organizarea documentării în chimie, care, după părerea noastră constituie un mijloc principal în introducerea tehnicii noi în întreprinderile sectorului chimic. Problema se reduce în ultimă analiză la înlăturarea neconcordanţei creată în ultimul timp pe plan mondial între creşterea volumului şi anvergura studiilor şi cercetărilor efectuate în domeniul chimiei teoretice şi aplicate pe de o parte, şi a posibilităţilor de cunoaştere a acestora de către inginerii, chimiştii şi tehnicienii din ramura chimiei şi a învăţămîntului chimic pe de altă parte.

Trebuie să arătăm că, după cunoştinţele noastre, în momentul de faţă nici o altă ramură a ştiinţei nu cunoaşte pe plan mondial un număr atît de mare de publicaţii ca Chimia. Numărul revistelor de chimie şi de discipline adiacente, apărute în lume anual este de peste 1000, şi cînd indicăm această cifră, afirmăm că nu deţinem informaţii complete, iar numărul de pagini tipărite anual de aceste periodice depăşeşte cifra de 1 milion.

Lucrările cu caracter general folosite de chimişti cum ar fi : *Beilstein — Handbuch der Organischen Chemie*, cuprinde numai pentru datele publicate în literatură în perioada 1910 — 1929, 56 000 pagini în 86 volume, iar o lucrare similară pentru chimia anorganică — *Gmelins — Handbuch der Anorganischen Chemie*, la care au apărut numai 141 volume, cuprinde numai 32 000 pagini, iar în următorii 10 — 15 ani, pentru completarea lucrării mai sînt necesare aproximativ 26 000 pagini.

Tratatele generale de chimie nu sînt de proporţii mult mai mici ; astfel, un tratat de chimie anorganică editat recent (Newton — Friend) în 11 volume, cuprinde peste 7 000 pagini, iar tratatul de chimie anorganică şi teoretică a lui J. M. Mellor cuprinde în 16 volume peste 15 000 pagini. Tratatul de chimie organică a lui Grignard, recent editat în 23 volume, cuprinde de asemenea circa 20 000 pagini şi cu aceasta, ne limităm la exemplele privind lucrările cu caracter general.

— Pentru produsele care prezintă importante aplicaţii industriale, cum ar fi : acidul sulfuric, acetilena, furanul, stirenul, cauciucul sintetic etc., s-au scris mii de pagini pentru fiecare din ele, iar studiile de sinteză elaborate pe baza acestor materiale — departe de a fi complete — cuprind pentru fiecare produs în parte, în jurul a 1 000 pagini (de exemplu *„Furanul"* de Dunlop şi Peters — 1953—867 pagini ; *„Stirenul"* de Boundy şi Boyer—1952—1 304 pagini ; *„Cauciucul sintetic"* de Whitby — 1954 — 1 044 pagini).

Dacă am privi această problemă prin raportul dintre numărul de pagini publicate şi tonajul producţiei produsului respectiv şi am compara aceste cifre cu acelea privind de pildă fonta şi oţelul, am constata că pe plan mondial, pentru substanţele chimice s-au scris de mai multe sute de ori mai mult decît pentru aceste din urmă produse, şi că, tot ce s-a scris, sau în cea mai mare parte, reprezintă un material preţios, util şi absolut necesar celui care lucrează în ramura respectivă, întrucît folosirea lui reprezintă de fapt folosirea concluziilor a sute de mii de ore de activitate creatoare a zeci de mii de cercetători şi tehnologi din toată lumea, în domeniul respectiv.

In sfîrşit, pentru ca să nu existe impresia că în chimie oamenii au deprinderea de a scrie mai mult decît de a realiza, sau mai bine spus, că volumul publicaţiilor este exagerat în raport cu acela al realizării de noi şi noi produse şi procedee pentru obţinerea lor mai economică, iată cum se prezintă situaţia într-una din ţările în care există o industrie chimică dezvoltată :

— In anul 1952, 40 % din volumul producţiei globale al industriei chimice a fost asigurat de produse care în anul 1938 nici nu erau puse încă în fabricaţie, iar în ceea ce priveşte producţia de substanţe organice, în timp ce în anul 1925, aceasta era acoperită numai în proporţie de 1 % din petrol, în anul 1952, cu toată creşterea ei spectaculoasă, a ajuns să fie acoperită în proporţie de 74 % prin industria petrochimică.

— Producţia de polimeri înalţi care este tot o realizare a ultimilor trei decenii, a ajuns să echivaleze în volum de obiecte pe aceea a metalelor neferoase, a căror fabricaţie şi utilizare este cunoscută de omenire de milenii.

Acestea sînt realităţile, şi de la ele trebuie să pornim exemplificările avînd tocmai scopul de a le cunoaşte cu toţii mai bine, pentru a nu se ajunge la concluzii false. Se pune acum problema : este oare posibil ca un cercetător sau un inginer dintr-o secţie de fabricaţie să cunoască, pornind de la un nivel de cunoştinţe pe care nu-l considerăm coborît, tot ce s-a publicat într-un anumit domeniu, parcurgînd singur milioanele de pagini ce apar anual, pentru a găsi noi realizări în problema respectivă ? Dar atunci cînd este pus în situaţia de a ataca o problemă nouă, în care trebuie să se informeze asupra tot ce s-a lucrat în ultimile 3 — 4 decenii şi cîteodată pe o perioadă şi mai lungă de timp ? La această întrebare vom răspunde categoric : nu ! dar acest răspuns nu este nici original şi nici nou pentru chimişti. In nici o ramură ştiinţifică nu s-a pus problema unei sistematizări a publicaţiilor de atît de demult ca în chimie, sub forma unor reviste de referate scurte care să indice în mod sumar tot ce s-a scris în toată lumea într-o problemă oarecare, într-un anumit interval de timp. Astfel Revista Chemisches Zentralblatt apare sub forma iniţială de Pharmazeutisches Zentralblatt de 126 ani ,adică din anul 1830, iar în momentul de faţă cunoaştem 4 asemenea reviste de referate cu renume mondial, şi anume :

— *Referativnîi Jurnal Himia* ;
— *Chemisches Zentralblatt* ;
— *Chemical Abstracts* ;
— *Bulletin Analytique du C.N.R.S.*

Şi acum, să examinăm dacă existenţa acestor reviste şi utilizarea lor soluţionează problema ridicată, adică dacă folosirea acestora este suficientă pentru rezolvarea scopurilor propuse. Şi de data aceasta trebuie să răspundem tot cu : nu ! Revistele de referate, a căror utilitate incontestabilă este îndeajuns de cunoscută pentru a nu mai trebui să fie analizată, nu fac de cît să ne trimită la lucrările originale. Deci folosirea lor, deşi este absolut necesară, este insuficientă. Pentru rezolvarea acestei probleme vor trebui luate măsuri pentru obţinerea unui număr cît mai bogat de publicaţii ; cărţi, reviste, enciclopedii etc. pe perioade lungi de timp, sistematizate în aşa fel încît într-un scurt timp să se poată extrage tot ce interesează.

Pornind de la permizele enunţate, se pune următoarea problemă : care este soluţia optimă pentru ţara noastră, în etapa actuală în care trebuie să dezvoltăm industria chimică pentru ca să folosim prin documentare, cît mai multă experienţă cîştigată în domeniul chimiei în toată lumea, adică pentru a valorifica cît mai economic sumele investite în materialul documentar, aplicînd în mod critic şi constructiv experienţa acumulată de alţii, în alte ţări.

*) Text prescurtat şi revizuit după referatul prezentat la 6. VI. 1956, în cadrul consfătuirii organizate de Secţia de Chimie de la Filiala A.S.I.T. — Bucureşti, privind *Problema documentării în industria chimică*.

Noi considerăm că o problemă de o asemenea amploare nu poate fi pe deplin rezolvată în cadrul unui institut complex de documentare tehnică, în care chimia, prin structura lui inerentă, nu poate fi decît una din cele 10 sau 15 ramuri pe care aceasta trebuie să le acopere. Trebuie să subliniem aici că deşi I.D.T.-ul este un institut complex de documentare tehnică, el a avut şi continuă să aibe o contribuţie deosebit de fructuoasă pentru sectorul chimic. Dar un institut central de documentare cu un profil atît de complex ca al I.D.T.-ului nu poate să neglijeze celelalte ramuri ale industriei grele şi ale industriei producătoare de bunuri de consum popular, în favoarea unei singure ramuri de producţie şi să facă o documentare în adîncime pentru sectorul chimic.

Acestea au fost desigur şi premizele care au dus la înfiinţarea unui centru de documentare pe ramură.

Şi pentru că am ajuns la problemă, situînd-o în ansamblul de fenomene în care ea coexistă, supunem spre examinare modul cum acesta trebuie să-şi ducă activitatea astfel ca, chimistul, indiferent de locul şi postul ce-l ocupă în aparatul central sau în producţie, în cercetare sau în proiectare, în învăţămîntul superior sau cel profesional, să poată căpăta ceea ce îl interesează în problema în care lucrează. In elaborarea acestor propuneri, noi am ţinut tot timpul seama de faptul că documentarea nu este un scop în sine, ci un mijloc principal de introducere a tehnicii noi în industria noastră şi acest lucru trebuie avut tot timpul în vedere. De asemenea, trebuie să subliniem că în această problemă, trebuie făcută o distincţie netă între biblioteconomie şi documentare, deoarece în timp ce prima are un aspect static şi de acumulare şi păstrare a creaţiilor de valoare dintr-un anumit domeniu al culturii sau al ştiinţei universale, cea de a doua, documentarea, are un caracter dinamic, operativ, care trebuie să se folosească de prima şi să folosească la rîndul ei în mod concret procesului de producţie.

Din cele expuse pînă acum rezultă în mod evident că organizarea unei documentări sistematice şi eficace în chimie trebuie să fie circumscrisă unui centru de documentare de specialitate, iar problemele principale ce se pun acestuia se reduc în ultimă analiză, după părerea noastră, la următoarele două:

1. Depistarea, alegerea şi procurarea materialelor absolut necesare pentru a putea efectua o documentare pe cît posibil completă la multiplele probleme ce trebuie rezolvate în sectorul chimic, şi

2. Stabilirea modului în care trebuie folosite aceste materiale, pentru ca rezultatele obţinute pe baza lor în economia naţională să fie optime.

Şi acum, vom trece la o analiză succesivă şi sistematică a celor două probleme ridicate, fără a intra în detalii organizatorice, pentru care există deja o foarte bogată experienţă acumulată de către I.D.T. a cărui rol coordonator în ceea ce priveşte metodica de lucru trebuie să se facă simţit din ce în ce mai mult.

Să analizăm prima problemă şi anume a necesarului de materiale pentru o documentare, repetăm expresia, pe cît posibil completă în chimie, adică să încercăm să stabilim profilul de principiu al unei biblioteci de întreprindere, de institut, sau centrală.

Trebuie să menţionăm că după criteriul ales, sistemele de clasificare ale lucrărilor pot fi diferite. Pentru rezolvarea problemei, noi am ales drept criteriu de clasificare modul de tratare al problemelor şi nu problemele însăşi, deoarece, datorită profilului inerent complex al industriei chimice, o clasificare pe probleme nu ar putea duce, după părerea noastră la stabilirea principială a profilului unei biblioteci de uzină sau institut, ci la stabilirea profilului unei biblioteci a unei anumite uzine sau a unui anumit institut şi aceasta numai pentru o anumită perioadă; şi pentru ca să fim mai expliciţi, să exemplificăm: acidul sulfuric de pildă, poate fi tratat într-o enciclopedie, într-o lucrare de tehnologie, de chimie analitică, într-o monografie, într-un standard, într-un brevet sau într-o călăuză, adică într-un cuvînt, în toate cele 27 de categorii de lucrări pe care le vom enumera. Dar toate lucrările privind acidul sulfuric interesează numai întreprinderile producătoare de acid sulfuric, în timp ce calitatea, analiza sau proprietăţile lui interesează şi întreprinderile consumatoare, aşa încît dacă am fi încercat, pe baza unei clasificări a publicaţiilor pe probleme să propunem un profil de principiu pentru o întreprindere sau un institut, am fi ajuns la atîtea profile cîte întreprinderi există, iar profilele actuale ar fi fost valabile numai pentru o perioadă limitată de timp, adică atîta cît profilul întreprinderii nu evoluează.

Ori, în timp ce întreprinderile consumatoare de acid sulfuric, dacă dispun de o enciclopedie şi de standardul respectiv găsesc datele de care au nevoie pentru acidul sulfuric, întreprinderilor producătoare de acid sulfuric, această documentaţie le este cu totul insuficientă.

De aici rezultă că în timp ce unele materiale documentare, cum ar fi enciclopediile, standardele, lucrările generale de chimie analitică, lucrările generale de tehnologie chimică, îndreptare etc. sînt necesare tuturor întreprinderilor, monografiile pe probleme limitate sînt necesare numai acolo unde subiectul tratat intră în profilul întreprinderii respective.

Materialul documentar	Profilul unei biblioteci		
	centrală	de institut	de întreprindere
I Compedii	1	1	—
II. Enciclopedii	1	1	1
III. Indreptare	1	1	1
IV. Dicţionare ştiinţifice	1	1	1
V. Tratate generale de chimie	1	1	1
VI. Tratate generale de tehnologie chimică	1	1	1
VII. Tratate de chimie analitică	1	1	1
VIII. Manuale de învăţămînt superior care pot fi folosite şi ca monografii pe domenii mai largi	1	1	2
IX. Monografii pe produse	1	1	1
X. Bibliografii	1	1	1
XI. Dicţionare tehnice, lexicoane etc.	1	1	1
XII. Lucrări de istoria tehnicii	1	—	—
XIII. Călăuze, îndrumătoare, normative, pentru procesul de producţie pentru protecţia muncii	1	1	1
XIV. Lucrări de schimb de experienţă într-o anumită ramură industrială	1	1	1
XV. Standarde	1	1	1
XVI. Brevete	1	3	—
XVII. Manuale de învăţămînt profesional	1	1	1
XVIII. Lucrări de popularizarea ştiinţei şi tehnicii	1	—	1
XIX. Lucrări tehnico-economice şi ideologice privind organizarea producţiei	1	1	1
XX. Reviste de chimie aplicată cu caracter general	1	1	1
Idem colecţii vechi	1		
XXI. Reviste de chimie aplicată pe ramuri de specialitate	1	1	1
Idem colecţii vechi	1	—	—
XXII. Reviste de referate	1	1	1
Reviste de referate, colecţii vechi	1	2	3
XXIII. Reviste de chimie teoretică privind problemele fundamentale	1	1	—
Idem colecţii vechi	1	—	—
XXIV. Reviste tehnico-economic	1	1	1
XXV. Publicaţii ale sesiunilor ştiinţifice ale diferitelor societăţi de chimie, ale Academiilor, ale congreselor internaţionale etc.	1	—	—
XXVI. Prospecte pentru produse chimice, utilaje, aparatură de măsuri şi control, aparate de laborator reactivi etc.	1	2	2
XXVII. Lucrări de nivel superior şi mediu din alte sectoare, legate de nevoile industriei chimice	1	1	1

De aceea, pentru clarificarea problemei, vom clasifica întregul material documentar în următoarele categorii, indicînd pentru bibliotecile din întreprinderi, din institute sau cea centrală, profiluri de principiu şi ordinea de urgenţă în care aceste categorii de materiale documentare trebuie procurate.

Trebuie să subliniem faptul că la stabilirea acestui profil noi nu am pornit de la ideea că numai biblioteca centrală care trebuie să deţină un uriaş depozit de material documentar va rezolva problema propusă, în timp ce biblioteca unui institut sau a unei întreprinderi trebuie să fie redusă la un mic dulăpior cu liste de materialul existent în biblioteca centrală şi nici de la ideea opusă de a crea în toate institutele şi întreprinderile uriaşe depozite de materiale documentare care să nu fie folosite şi care să implice de fapt acordarea de fonduri uriaşe cheltuite astfel în mod cu totul iraţional.

Pentru precizarea profilelor de principiu enumerate, trebuie să subliniem că, datorită faptului că fiecare din acele 27 de categorii cuprinde lucrări tratînd probleme foarte deosebite, nu trebuie să se înţeleagă că pentru o întreprindere sau institut la care se consideră necesară dotarea cu o anumită categorie, trebuie să se procure tot ce apare sau tot ce există în categoria respectivă, ci numai acele lucrări strict legate de problemele lor.

Principial însă trebuie să spunem că în prima etapă trebuie să reuşim să acumulăm în unicat toate cele 27 categorii de publicaţii şi să asigurăm în paralel, pentru institute şi întreprinderi, reviste curente legate de profilul acestora, precum şi reviste de referate şi monografii pe problemele specifice, urmînd ca în completare, documentarea întreprinderilor şi institutelor din lucrări pe care acestea nu le deţin, să se facă prin fotocopii sau microfilme din unicatele existente în biblioteca centrală.

Nu considerăm, de exemplu, util ca întreprinderile să cheltuiească fonduri importante pentru colecţii de reviste vechi, pe care fiecare dintre ele le vor folosi în mod cu totul ocazional, de vreme ce acestea există în unicat în biblioteca centrală de unde articolul ce interesează poate fi reprodus şi trimis într-un minim de timp celor interesaţi.

In acest scop, toate întreprinderile trebuie dotate cu aparate de citit microfilme, iar în centrele industriale şi universitare în care există un număr mare de chimişti, trebuie înfiinţate nişte adevărate biblioteci de microfilme care să poată ajuta pe specialiştii din procesul de producţie sau din cel de învăţămînt, ţinîndu-i la curent cu cele mai noi realizări ale ştiinţei şi tehnicii pe plan mondial.

Această foarte economică cale de informare în procesul de documentare trebuie extinsă cu mult curaj şi cu mare operativi ate. In acest scop trebuie intensificate schimburile de publicaţii cu principalele biblioteci din străinătate în paralel cu asigurarea condiţiilor de folosire a microfilmelor.

Trebuie să combatem aici tendinţa unor institute care consideră că o colecţie de reviste pe anii trecuţi sau o monografie în unicat, care este iraţional, să fie adusă în dublu exemplar, este mai bine să stea în biblioteca institutului respectiv decît în biblioteca centrală, pe motivul că unul sau mai mulţi cercetători o solicită. Dorim să spunem şi pe aceasta cale că o bibliotecă centrală deserveşte, în afara cititorilor ce pot fi văzuţi în sala de lectură şi care vin şi de la alte institute, pe inginerii şi tehnicienii din uzină care în soluţionareacît mai grabnică a unei probleme de producţie solicită după buletinele de semnalare ce le au la dispoziţie, sau după bibliografia găsită la sfîrşitul unui articol studiat de ei, un anumit material documentar din anii trecuţi şi că aceştia trebuie ajutaţi în egală măsură cu cercetătorii. In problema documentării nu trebuie să se facă risipă de fonduri, aşa după cum nu trebuie să se facă „economii" prost înţelese.

Alegerea lucrărilor celor mai potrivite pentru un profil dat trebuie făcut cu foarte mult discernămînt şi aceasta depinde de oamenii care sînt puşi să o rezolve. Dar asupra oamenilor care lucrează, sau mai bine zis care ar trebuie să lucreze în documentare, vom reveni mai amplu, mai tîrziu. Principial, întreaga profilare a bibliotecilor începînd de la raftul şefului de secţie de fabricaţie dintr-o uzină, pînă la depozitele imense ale unui centru de ramură, trebuie făcută de către organismul central de documentare, căruia îi mai revine şi sarcina reprofilării întregului fond de publicaţii existent în tot sectorul chimic, pentru o mai justă refolosire a lui.

Şi acum să trecem la analiza celei de a doua probleme şi anume, cum trebuie să valorificăm întregul material documentar pe care dorim să-l procurăm, astfel ca rezultatele obţinute în producţie să fie optime.

Trebuie precizat că obţinerea unui material documentar bogat, aşa cum am arătat anterior necesită însemnate investiţii cu ajutorul cărora s-ar putea eventual procura diverse utilaje pentru obţinerea unui surplus de producţie.

Problema care se pune acum este următoarea : dacă în locul unor utilaje aducînd documentaţii realizăm oare un surplus de producţie şi în acest caz, surplusul este mai mare sau mai mic decît în cazul anterior? Răspunsul la această întrebare depinde numai de noi. Dacă ştim ce să aducem şi cum să folosim ceea ce am adus, surplusul de producţie în cazul documentării poate fi de sute şi chiar de mii de ori mai mare decît în primul caz.

Pentru valorificarea lui, întregul material documentar trebuie fişat sistematic, pe probleme, pe baza clasificării zecimale, astfel ca o bibliografie să poată fi făcută pentru orice problemă, prin simpla consultare a fişierului. Această operaţie extrem de laborioasă şi fără rezultate aparente imediate trebuie făcută cu o deosebită conştiinciozitate şi competenţă profesională, pentru a separa ceea ce este util de ceea ce este inutil, fără însă a omite nimic, şi cînd spunem aceasta, ajungem de fapt la problema oamenilor.

Această problemă nu este nouă şi nici locală ; ea s-a ridicat de nenumărate ori şi cu prilejul recentelor congrese internaţionale pentru documentare, iar la Congresul internaţional pentru documentare în chimie aplicată, ţinut la Londra în noiembrie 1955 — s-a afirmat de nenumărate ori că nici o altă activitate nu depinde aşa de mult de omul care o depune, ca documentarea.

Trebuie să dezrădăcinăm concepţia total greşită care mai domneşte încă în gîndirea unora dintre noi, că dacă un inginer sau tehnician nu dă rezultate în producţie, el trebuie trimis la documentare. Documentarea este o activitate ştiinţifică şi nu una birocratică aşa că un documentator trebuie să aibă profilul unui cercetător şi nu al unui funcţionar de birou care execută lucrări tipizate în care se cere numai atenţie şi nu şi o concepţie proprie şi o atitudine critică pentru fiecare problemă pe care o studiază pentru a separa, aşa cum am mai arătat, ceea ce este util de inutil, fără însă a omite nimic. El trebuie să aibă, în afara unor cunoştinţe profesionale temeinice, o deosebită putere de discernere, o justă orientare tehnio-economică şi în sfîrşit o mare dragoste pentru meseria sa. Dacă nu avem în ţară cadre foarte bine formate în acest domeniu, noi trebuie să le formăm, dar nicidecum să le improvizăm, căci în documentare, mai mult decît în oricare alt sector — calitatea muncii depinde de calitatea omului care munceşte, aşa cum am mai afirmat.

Dacă în bibliotecile noastre mai există oameni de tipul vechilor arhivari, iar printre documentarişti, elemente birocratice, aceaste nu este numai vina lor, ci şi vina noastră a tuturor care nu am ştiut pe cine să punem şi nici ce să le cerem.

Şi acum, pentru că am vorbit despre oameni, să vedem ce au aceştia de făcut.

Sortarea şi clasificarea întregului material documentar şi informarea despre existenţa lui într-o bibliotecă centrală este prima operaţie necesară în fluxul pe care-l parcurge acest material. Această operaţie trebuie făcută rapid, în scopul ca decalajul dintre a pariţia buletinului de semnalare bibliografică şi intrarea materialului să nu fie mai mare de 2 luni.

Buletinul de semnalare bibliografică, care apare lunar trebuie să cuprindă, clasificat pe probleme, toate articolele de revistă şi cărţile sau capitolele de cărţi, în cazul cînd titlul unei cărţi nu reflectă fidel profilul ei, intrate în bibliotecă în cursul unei luni. Scopul acestei publicaţii este ca acela pe care-l interesează tot ce a sosit în bibliotecă într-o anumită problemă, pe un anumit interval de timp, să găsească concentrat într-un singur loc titlul, autorul şi cota lucrării, fără să mai fie nevoie să parcurgă întregul buletin. Experienţa

de pînă acum a dovedit că tehnicienii din uzine ştiu să folosească acest buletin, deoarce ei au solicitat pînă în momentul de faţă numeroase fotocopii sau microfilme după articolele de reviste sau capitolele de cărţi ce i-au interesat.

Buletinul de semnalare bibliografică trebuie să cuprindă de asemenea, ca anexă, o listă a traducerilor efectuate în cadrul diferitelor servicii de documentare din sector în cursul unei luni, precum şi o listă cu problemele pentru care s-au elaborat bibliografii, cu locul în care pot fi cercetate sau solicitate, astfel ca să nu se depună eforturi şi cheltuieli inutile pentru traduceri sau bibliografii deja întocmite. Din acest punct de vedere, centrul de documentare trebuie să coordoneze şi să ţină o evidenţă la zi a activităţii tuturor organizaţiilor pe care le tutelează.

O problemă viu discutată în ultimul timp în jurul buletinului de semnalare bibliografică este dacă este necesar, datorită volumului mare de publicaţii, ca tot materialul sosit să fie semnalat sau numai acela care se referă la problemele tehnologice strict legate de nevoile imediate ale procesului de producţie.

Gradul de utilizare al literaturii de specialitate depinde de posibilitatea semnalării ei celor interesaţi şi a limita acest grad la un număr de probleme alese arbitrar nu înseamnă numai a găsi o soluţie care este numai comodă, ci şi a paraliza folosirea multor publicaţii pe timp de minimum doi ani pînă cînd acestea sînt recenzate în revistele de referate, unde cei interesaţi le descoperă. Pe de altă parte, noi considerăm că o graniţă între documentarea tehnică şi cea ştiinţifică ar fi numai formală, întrucît o problemă de chimie teoreifcă studiată astăzi, poate deveni mîine o problemă de tehnologie chimică. Totodată trebuie subliniat faptul că elaborarea unui buletin de semnalare include de fapt elaborarea fişierelor care ar cuprinde după un timp anumit, numai probleme legate de o tematică arbitrară şi acest lucru nu este sănătos.

Odată clasificat pe probleme şi autori, fişat pentru consultare în sala de lectură şi difuzat pentru informarea existenţei lui la toţi cei interesaţi, materialul documentar stă la dispoziţia cititorilor de toate felurile şi a inginerilor documentarişti din cadrul centrului de documentare, a institutelor şi a întreprinderilor.

Vom analiza pe rînd aceste două feluri de cititori. Să începem cu prima : în ultimul timp se constată că unii chimişti şi ingineri chimişti nu ştiu cum să caute documentaţia în problema care îi interesează.

In această problemă, noi considerăm că Centrului de Documentare al Industriei Chimice îi revine sarcina să elaboreze de urgenţă un îndrumător pentru documentarea în chimie care, în afară de lămuririle necesare menţionate, mai trebuie să cuprindă indicaţii privind modul de folosire al clasificării zecimale precum şi o listă a tuturor revistelor de chimie existente în ţară, pe ani şi biblioteci, pentru ca cel care caută o anumită revistă, dintr-o anumită perioadă, să ştie dacă şi unde o pate găsi.

Şi acum, să revenim la a doua categorie de „cititori" şi anume la inginerii documentarişti ai centrului de documentare. Aceştia trebuie să se ocupe, după părerea noastră, în mod sistematic şi continuu de două probleme la fel de importante şi anume :

I. Studii cu caracter tehnico-economic privind dezvoltarea industriei chimice pe plan mondial.

II. Studii privind progresele realizate în chimie şi tehnologia chimică pentru problemele specifice ale sectorului nostru.

Să le examinăm pe rînd :

Dezvoltarea chimiei pe plan mondial în ultimile trei decenii se caracterizează în principal nu printr-o creştere a capacităţii ei de producţie, deşi şi acest indice este mai mare pentru industria chimică decît indicele mediu de dezvoltare al industriei în general, ci printr-o creştere considerabilă a sortimentelor şi prin modificări radicale în tehnologia de fabricaţiei care revoluţionează cu adevărat toate cunoştinţele noastre într-un anumit domeniu, la un moment dat. Nicăeri ca în chimie nu apar mai des şi în perioade mai scurte de timp, schimbări fundamentale de condiţii de fabricaţie, modificări de utilaje care pot reduce investiţiile cu pînă la de 10 ori sau transformarea a aceea ce apare astăzi ca deşeu, în materii prime preţioase mîine, şi aşa mai departe.

In exemplul dat la începutul acestui articol, privind ponderea pe care o ocupă petrolul ca materie primă pentru industria de sinteză organică, s-a arătat că deşi tonajele au crescut în industria organică cu sutele de mii, iar numărul sortimentelor cu miile, acesta a reuşit în 27 de ani să acopere 74 % din totalul produselor organice. In industria superfosfatului, unde problema acidului sulfuric a devenit atît de acută pe plan mondial încît a început să se extindă fabricarea lui din gips, în timp ce acum 20 de ani, însăşi piritele erau o materie primă incomodă, s-a ajuns să se obţină direct în cuptorul de clinkerizare amestecînd gipsul cu fosfaţii naturali, un superfosfat de tip nou în care o întreagă instalaţie de fabricare a acidului sulfuric poate fi complet evitată.

In industria maselor plastice, datorită marilor posibilităţi de a obţine în condiţii diferite produse cu proprietăţi şi utilizări foarte variate, s-a ajuns la construirea de instalaţii „universale", iar în industria de medicamente chiar la „ateliere universale" unde, cu mici modificări ale unor utilaje, interşanjabile se pot fabrica în aceleaşi utilaje o gamă cît mai numeroasă de produse. Toate aceste exemple au fost date numai pentru a dovedi că în industria chimică, dezvoltarea în perspectivă nu înseamnă numai o mărire a capacităţii de producţie pentru clor, sodă, acid sulfuric sau policlorură de vinil, ci o adevărată revoluţie atît din punct de vedere tehnologic, cît şi economic.

Ori, pentru ca să se poată elabora în mod raţional planuri de dezvoltare ale industriei chimice în ansamblu, şi să se poată directiva în mod precis liniile de dezvoltare pe ramuri de producţie, trebuie să avem la dispoziţie toate elementele de judecată.

Trebuie să fie cunoscut ritmul dezvoltării industriei chimice în străinătate, produsele la care consumul este mai mic decît capacitatea de producţie a instalaţiilor, care sînt procedeele folosite în noile instalaţii în curs de construcţie, costul acestora în funcţie de procedeul ales şi capacitatea de producţie stabilită, rentabilitatea acestor instalaţii, care sînt produsele a căror cerere nu este acoperită de capacităţile actuale şi pentru care noi dispunem de materii prime în asemenea proporţii încît să putem realiza disponibilităţi de export, care sînt consumurile pe cap de locuitor pentru anumite produse, în ce ţări se află în curs de construcţie noi instalaţii de mare capacitate care ne-ar putea livra sau la care am putea livra anumite produse chimice, şi alte probleme tehnico-economice şi de conjunctură.

Toate aceste probleme implică o cercetare minuţioasă sistematică şi continuă a publicaţiilor de specialitate din partea inginerilor documentarişti specializaţi pe ramuri de producţie. Ei trebuie să adune, parcurgînd mii de pagini, fiecare pentru fiecare produs în parte, toate problemele tehnice şi economice legate de acesta, pentru a elabora lucrări de sinteză care să informeze la zi pe cei interesaţi în aceste probleme.

Dacă această categorie de lucrări este elaborată operativ şi continuu, cu toate datele tehnico-ştiinţifice şi economice necesare, atunci se vor avea la îndemînă toate elementele necesare pentru alegerea soluţiilor celor mai potrivite ; noi considerăm că elaborarea acestor lucrări trebuie să revină Centrului de Documentare ca organ central de informare tehnico-ştiinţifică şi economică. Ele vor servi ca orientare şi pentru elaborarea planurilor anuale ale institutelor de cercetări şi proiectări, care trebuie să fie profilate în lumina realizărilor celor mai recente obţinute în lumea întreagă.

Şi acum să trecem la a doua problemă de care trebuie să se ocupe, după părerea noastră, inginerii documentarişti şi anume aceea de a introduce în mod operativ tehnica nouă în întreprinderile din sector.

Pentru ca lucrurile să fie cît mai bine lămurite, noi trebuie să spunem că fiecare inginer documentarist trebuie să cunoască foarte bine ramura de producţie de care se ocupă, în paralel cu cunoaşterea a cel puţin 3 limbi străine ; în întreprinderile cu care colaborează el trebuie să cunoască procesele de fabricaţie, tipurile de utilaje folosite, randamentele obţinute, strangulările de producţie, planul tehnic al întreprinderii şi în funcţie de toate aceste elemente să studieze literatura de specialitate pe care o are la dispoziţie, elaborînd pe baza ei propuneri concrete de punere în aplicare a unor metode sau procedee noi. Intreaga activitate pe această linie a inginerilor documentarişti trebuie să se împartă între uzină şi

bibliotecă, ei trebuind să urmărească efectiv introducerea în practică a propunerilor stabilite.

In această problemă, inginerii documentariști ai combinatelor și marilor întreprinderi, trebuie să colaboreze în mod continuu și sistematic cu aceia de la Centrul de Documentare, pe baza unor planuri de lucru concrete.

Noi considerăm că pe această cale, inginerii documentariști vor aduce o contribuție utilă și eficace în introducerea tehnicii noi în întreprinderile sctorului chimic. In paralel însă cu această activitate, ei mai trebuie să depună și o alta — pe care noi nu o considerăm deloc minoră — și anume ,aceea de a organiza sistematic bibliotecile tehnice din întreprinderi, în așa măsură încît să creeze acolo unde acest lucru lipsește, gustul de a citi și curiozitatea de a afla lucruri noi în domeniul de activitate respectivă.

Am menționat că noi nu considerăm deloc minoră această problemă și iată de ce : există încă printre noi tehnicieni și ingineri care absorbiți de rutină ,nu se mai interesază de nici o problemă de tehnică nouă, nu numai pe plan general, dar chiar și pe planul limitat al activității lor momentane. Acești ingineri lipsiți de cea mai elementară curiozitate științifică ce ar trebui să fie inerentă profilului lor, nu pot constitui un factor activ în procesul de producție. Noi avem datoria să-i antrenăm spre bibliotecă, astfel ca încetul cu încetul să-i dezbărăm complet de această haină învechiută a ru-

In această problemă, noi considerăm că în întreprinderi, pe baza materialelor documentare pe care le primesc și care se referă la procesele de producție specifice întreprinderilor respective, să se organizeze în cadrul cercurilor A.S.I.T. ședințe de referate tehnice, în care factorii cei mai interesați în problema respectivă, de pildă șeful secției respective, să prezinte modul în care întrevede el posibilitatea introducerii noilor realizări indicate în documentație, în instalația pe care o conduce, iar întregul corp de tehnicieni al uzinei să analizeze în mod critic și constructiv propunerile făcute.

Și dacă într-o primă etapă, într-una sau două din secțiile unei întreprinderi, se vor obține rezultate pozitive, și noi sîntem siguri de aceasta, metoda propusă va crea un stimulent și pentru ceilalți ingineri și tehnicieni, care se vor dezbăra astfel de rutina atît de dăunătoare despre care am vorbit.

CRONICĂ

Premiul Nobel de chimie

Premiul Nobel de chimie a fost acordat anul acesta savantului sovietic Nicolai Semenov și savantului englez Cyril Hinshelwood, pentru cercetările și rezultatele obținute în problema mecanismului reacțiilor chimice.

Pe baza lucrărilor celor doi savanți, privind procesele reacțiilor înlănțuite, industria maselor plastice s-a putut dezvolta considerabil în ultimii ani.

Nicolai Semenov este primul savant sovietic distins cu premiul Nobel, de la înființarea sa, iar lucrarea sa consacrată reacțiilor înlănțuite este considerată în lumea științifică ca prima teză sistematică de expunere a acestei teorii.

Celelalte lucrări ale savantului sovietic Nicolai Semenov constituie de asemenea contribuții de prim ordin la dezvoltarea științei chimiei.

Cyril Hinshelwood este profesor la Universitatea din Oxford și autor de lucrări în domeniul cineticii și al comportării moleculelor în reacțiile chimice.

Este interesant de remarcat că după publicarea primelor rezultate, cei doi savanți au întreținut relații de colaborare.

La invitația lui Nicolai Semenov, Cyril Hinshelwood a fost la Leningrad, în 1945.

Institutul de proiectări chimice — fruntaș pe țară

Institutul de proiectări chimice „IPROCHIM" a fost distins cu steagul roșu de Institut de Proiectări fruntaș pe țară al Consiliului Central al Sindicatelor și al Comitetului de Stat pentru Arhitectură și Construcții.

Cucerirea titlului de Institut de Proiectări fruntaș pe țară și al Steagului Roșu al C.C.S. și C.S.A.C. de către colectivul Institutului „IPROCHIM", constituie fără îndoială un succes evident al acestui colectiv și al întregului sector chimic.

Pe semestrul I al anului 1956, colectivul de muncă al Institutului s-a străduit să sprijine cu toate forțele sale traducerea în viață a sarcinilor trasate de Directivele celui de al II-lea Congres al Partidului Muncitoresc Romîn cu privire la dezvoltarea industriei noastre chimice. Datorită entuziasmului cu care inginerii, tehnicienii, proiectanții, desenatorii, funcționarii institutului s-au antrenat în întrecerea socialistă, institutul a fost în măsură să asigure la timp documentația necesară șantierelor noilor uzine chimice și a fabricilor în reconstrucție sau dezvoltare, să dea la timp documentația respectivă uzinelor metalurgice care construiesc utilajele chimice pentru noile întreprinderi.

In prima jumătate a acestui an, datorită unor inovații în cadrul atelierului de automatizări și a grijei deosebite la proiectele de execuție, institutul a realizat economii de circa 40 milioane lei.

Este de menționat că din cele 627 de proiecte executate 68 au fost apreciate ca excepționale și că în general proiectele livrate de IPROCHIM industriei chimice conțin numeroase elemente de tehnică nouă.

„Chemiker Zeitung" a împlinit 80 de ani de apariție

Cu numărul 18 din 20 septembrie 1956, revista germană „Chemiker Zeitung" a împlinit 80 de ani de apariție.

Această publicație este bine cunoscută chimiștilor romîni, care au găsit în paginile ei lucrări interesante, legate de specificul muncii lor.

Cu prilejul aniversării a 80 de ani de la apariție, colectivul redacțional al Revistei de Chimie felicită colectivul redacțional al revistei „Chemiker Zeitung'.

* * *

Al treilea simpozium privind organizarea și coordonarea în cercetarea aplicată a avut loc la Viena între 8 și 12 octombrie 1956.

* * *

Intre 8 și 9 noiembrie 1956 a avut loc la Sarnia al VII-lea congres canadian asupra polimerilor înalți.

* * *

Din comunicările Secției de Chimie a Academiei R.P.R. 28 octombrie 1956.

1. *D. Pirtea* și *Gh. Baiulescu* : O nouă metodă pentru dozarea cuprului.
2. *D. Pirtea* și *Gh. Baiulescu* : O nouă metodă pentru dozarea plumbului.
3. *E. Ruckenstein* : Teoria chemosorbției într-un strat de lichid descendent în cazul unei reacții bimoleculare ireversibile.
4. *E. Cionga* și *S. Cucu* : Cercetări asupra alcaloizilor din Veratrum.

* * *

Intre 6 și 16 septembrie a.c. a avut loc la Piacenza prima expoziție internațională de hidrocarburi, care a constituit o nouă ediție a tîrgului de mostre național de metan. Cu

această ocazie s-a ţinut şi o consfătuire tehnico-economică, în care s-au dezbătut probleme în legătură cu hidrocarburile gazoase.

* * *

Al 6-lea salon internaţional de tehnică a fost anul acesta la Torino, între 29 septembrie şi 14 octombrie. Intre manifestările componente trebuie menţionat al 3-lea salon european de mase plastice. In acest timp (4 — 6 octombrie) s-a ţinut şi congresul internaţional de mase plastice, care a tratat tema *„Aplicaţii industriale şi controlul standardelor de mase plastice"*.

* * *

Al 2-lea congres internaţional de activitate de suprafaţă se va ţine la Londra, între 8 şi 12 aprilie 1957. Dintre cele circa 200 lucrări primite, 70 % au caracter academic, iar 30 % caracter industrial.

* * *

În cadrul celei de a XI-a Conferinţe ţinută de Federaţia Europeană de tehnică chimică la Paris între 22 şi 24 noiembrie 1956, s-au prezentat următoarele referate :

În cadrul problemei calculul convertizoarelor :

— Metode grafice pentru calculul convertizoarelor, prezentat de Dr. H. B. Wiener.

— Studii şi exemple de convertizoare, prezentat de M. Gardy.

— Stările staţionare în reacţiile exotermice la contactul cu catalizatorii poroşi, prezentat de M. E. Wicke.

— Viteza de oxidare a SO_2 cu ajutorul unui catalizator comercial de vanadiu şi calculul unui convertizor de SO_2.

În cadrul problemei calculul reactoarelor :

— Încercări de laborator şi metode de calcul a reactoarelor, prezentate de M. K. Schoenemann.

— Date generale asupra calculului reactoarelor, deduse din cîteva exemple practice, prezentate de M. J. Gignier.

— Consideraţiuni asupra funcţionării reactoarelor autoterme, prezentat de M. E. Mertens de Wilmars.

— Construcţia unei băi termostatice la temperaturi înalte folosind tehnica fluidizării, prezentat de M. H. Kramers.

În cadrul problemei extracţia cu adsorbanţi solizi :

— Schimbători de ioni sintetici, prezentat de E. L. Streatfield.

— Metode de studiu ale chemisorbţiei pe suprafeţele solide conducătoare de electricitate, prezentat de R. Suhrmann.

— Adsorbţia în fază de vapori pentru separarea hidrocarburilor cu punct de fiebere coborît, prezentat de F.H. Garner şi colaboratori.

— Studiul adsorbţiei vaporilor de apă pe alumină activată şi uscarea dinamică a gazelor, prezentat de M. J. Sanlaville.

* * *

În cadrul celui de al XXIX-lea Congres internaţional de chimie industrială, care a avut loc la Paris între 18 şi 24 noiembrie 1956, s-au prezentat următoarele referate :

— Studii asupra coroziunii, prezentat de M. J. C. Hudson.

— Instalaţiile pentru folosirea energiei solare şi perspectivele utilizării lor în industrie, prezentat de F. Trombe.

— Organizarea modernă a cercetării necesită o cooperare internaţională, prezentat de H. Flett.

— Polimeri izotactici şi alţi polimeri stereoizomeri, prezentat de M. G. Natta.

* * *

În cadrul primului Congres al Federaţiei europene de coroziune, care a avut loc la Paris între 18 şi 24 noiembrie 1956, s-au prezentat următoarele referate :

— Noi aspecte ale oxidării aliajelor la temperatură ridicată, prezentat de M. J. Bénard.

— Fragilitatea şi coroziunea intergranulară a metalelor prezentat de M. P. Lacombe.

— Metode de încercare ale coroziunii, prezentat de Dr. H. Wiederholt.

— Evoluţia în timp a aspectului suprafeţelor de aluminiu expus la diferite condiţii atmosferice (urbană, rurală, industrială, maritimă, tropicală etc.).

— Metoda topochimică de interpretare a fenomenelor de coroziune, prezentat de Dr. W. Feitknecht.

— Electrochimia şi coroziunea, prezentat de M. M. Pourbaix.

— Cu privire la folosirea şi mecanismul de acţiune al inhibitorilor de coroziune, prezentat de L. Cavallaro.

* * *

Luni, 5 noiembrie a.c. s-a ţinut cu o numeroasă asistenţă, şedinţa lărgită de constituire a grupei de analişti din cadrul Filialei A.S.I.T. Bucureşti.

Cuvîntul de deschidere a fost rostit de tov. ing. Ana Apostolide, din partea Secţiei de Chimie a Filialei A.S.I.T. — Bucureşti. După ce a arătat pe scurt necesitatea înfiinţării grupei de analişti, atît pentru rezolvarea unor probleme de producţie, cît şi pentru ajutorarea chimiştilor analişti din laboratoarele întreprinderilor, tov. ing. Ana Apostolide a expus cele şase puncte ce alcătuiesc directivele de activitate ale grupei de specialitate (aceste obiective au fost publicate în nr. 11 al revistei).

La punctul 2 al ordinei de zi a fost conferinţa „Probleme şi metode noi în chimia analitică" ţinută de tov. ing. V. Bărcănescu. Conţinutul acestei conferinţe va forma subiectul unui articol care va fi publicat ulterior în paginile revistei noastre.

Luînd cuvîntul la discuţii, tov. prof. E. Angelescu, prorectorul Universităţii Parhon din Bucureşti şi membru corespondent al Academiei R.P.R., îşi exprimă aprecierile pentru conferinţa interesantă care constituie un adevărat program de conferinţe ce se pot ţine în viitor, în cadrul filialei şi arată că rolul grupei de analişti trebuie să fie constructiv şi de ajutorare reciprocă.

Tov. dr. Sever Pătraşcu salută în numele chimiştilor de la Institutul de Cercetări Agronomice, iniţiativa înfiinţării unei grupe de chimişti analişti şi subliniază importanţa chimiei analitice pentru industrie şi pentru cercetările de laborator ; lucrările de analiză sînt deosebit de importante, chimistul analist fiind un fel de coautor al cercetătorului.

Tov. ing. Edith Beral, din partea Secţiei de Chimie a Consiliului Central A.S.I.T., arată că problemele de chimie analitică sînt atît de interesante şi importante, încît există propuneri pentru desprinderea din cadrul Revistei de Chimie, a unei Reviste de Chimie Analitică. Deocamdată, în Revista de Chimie pe anul 1957, va exista o rubrică de chimie analitică. Se face un apel ca această rubrică să fie susţinută cu articole interesante privind producţia şi problemele noi.

Tov. ing. Raisa Petcov, din partea Institutului de Cercetări Chimice menţionează rolul important pe care trebuie să-l aibă grupa de specialitate ; deşi analiştii din întreprinderi şi institute de cercetări duc o muncă susţinută şi grea deoarece de rezultatele date de ei depinde urmărirea mersului producţiei şi al cercetătorilor, activitatea lor nu este luată în seamă. Tovarăşa îşi exprimă speranţa că prin constituirea grupei de analişti, prestigiul chimiştilor analişti va creşte, iar munca lor va fi recunoscută ca o muncă creatoare.

Au mai luat cuvîntul tov. ing. Elena Popovici, ing. Ana Apostolide, ing. V. Roman, ing. A. Miss etc.

Tov. dr. Despina Pîrtea, preşedinta grupei de analişti a Filialei Bucureşti, trage concluziile discuţiilor care au avut loc în jurul activităţii grupei de specialitate, anunţînd totodată începerea, în luna ianuarie 1957, a unui curs de cromatografie. Îşi exprimă convingerea că prin unirea tuturor chimiştilor analişti din industrie şi institute se va ajunge la afirmarea acestei categorii de specialişti.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL DOZĂRII SULFAMIDELOR

Prof. dr. P. SPACU și *ing. CORNELIA BEJAN*

Nota II. Dozarea potențiometrică a prontosilului.[1])

Nota III. Dozarea potențiometrică a ultraseptilului.

In literatura din ultimii ani sînt indicate o serie de metode pentru dozarea sulfamidelor, și anume :

A. *Dozări volumetrice*

— Dozarea cu soluții de hidroxid de sodiu, în prezență de indicatori [20], [3], [4], [5], [9], [19], [18].

— Dozarea cu soluții de azotat de argint în prezență de indicatori [6], [3], [7], [8], [9].

— Dozarea bromometrică [10], [11], [12], [3].

— Dozarea cu soluții de permanganat de potasiu [13].

— Dozarea cu acizi a sării de sodiu a sulfamidelor [14], [15], [16], [30].

— Dozarea cu soluții de azotit de potasiu în mediu acid (reacția de diazotare) [3], [17], [34].

B. *Dozări gravimetrice*

Se oxidează gruparea sulfonamidică la ionul SO_4^{2-} cu diferiți oxidanți : exces de hipobromit alcalin sau cu acid azotic în prezența azotatului de sodiu [21], sau cu apă oxigenată în prezența clorurii ferice [22], [23], sau cu amestec 50% KNO_3, 25% K_2CO_3 și 25% Na_2CO_3 anhidru [24] și se precipită ionul SO_4^{2-} format cu Ba^{2+}.

C. *Dozări potențiometrice*

Se dozează potențiometric cu soluții de NaOH [2] sau cu soluții $KBrO_3$—KBr [1], [30].

D. *Dozări spectofotometrice* [25].

Fotometrice și electrofotometrice [26] [27]

E. *Dozări colorimetrice* [28] [29]

F. *Alte metode de dozare* [36]

microanalize [31], [32], metode polarografice [35], separări cromatografice [37].

Ne-am propus să dozăm următoarele două sulfamide : ultraseptil 2(4'-amino-fenil sulfonamido)-4-metil-tiazol și prontosil roșu (2,4 diamino-azo-benzen-4'-sulfonamidă), ambele printr-o metodă potențiometrică.

Dozarea potențiometrică, în cazul prontosilului este cea mai indicată, deoarece această sulfamidă fiind colorată, nu este posibilă dozarea ei volumetrică în prezență de indicatori.

Nota II.

I. Dozarea prontosilului (4-sulfonamidă 2', 4' diamino-benzen).

Deoarece una din cele mai simple dozări a sulfamidelor indicată în literatură este dozarea argintometrică, am încercat să aplicăm această metodă la dozarea prontosilului, urmărind mersul titrării potențiometric.

In această dozare am folosit pastile de prontosil marca Bayer I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft. O pastilă are 0,75 g și un conținut în prontosil de 0,3 g.

a. *Dozarea argintometrică a prontosilului*

Această dozare are la bază următorul principiu : grupa sulfonamidică a oricărei sulfamide are proprietăți slab acide. Unul din H acestei grupe poate fi înlocuit cu metale :

$$R—SO_2—NH_2 + Na^+ \rightarrow R—SO_2—NHNa + H^+$$

sau

$$R—SO_2—NH_2 + Ag^+ \rightarrow \underset{\text{precipitat}}{R—SO_2—NHAg} + H^+$$

Aceste săruri sînt destul de nestabile : sînt hidrolizate cu ușurință de apă și de asemenea sînt foarte ușor descompuse de acizi.

Din această cauză dozarea argintometrică se face în mediu de alcool 96% (care mai are rolul de a retrograda și disocierea bazică a funcției aminice, mărind prin aceasta aciditatea sulfamidei) și totodată în prezența NaOH care neutralizează acidul rezultat din reacție. In aceste condiții precipitarea sării de argint a sulfamidei este cantitativă.

MODUL DE LUCRU

Se cîntărește la balanța analitică între 0,2 — 0,3 g prontosil obținut prin mojararea unei pastile și se aduce cantitativ într-un balon cotat de 100 cm^3, cu ajutorul a circa 50 cm^3 alcool 96%. Se agită conținutul balonului spre a se dizolva sulfamida și dacă dizolvarea merge greu la rece, se agită balonul într-o baie cu apă caldă. Se răcește apoi bine balonul și se adaugă 2—4 cm^3 NaOH 0,1 *n* (astfel încît cantitatea în moli de NaOH față de cantitatea în moli de prontosil presupusă existentă în cantitatea cîntărită, să fie în raportul 0,5 : 1). Se completează cu alcool la marcă. Se agită bine pentru

omogenizare. Din această soluție se măsoară, cu ajutorul unei biurete 20—30 cm³, se diluează cu circa 50 cm³ alcool și se titrează potențiometric cu o soluție de azotat de argint 0,1 *n*, utilizînd sistemul de electrozi Ag-calomel.

Dăm cîteva din rezultatele obținute prin această metodă.

S-au cîntărit 0,2190 g pastilă, s-au adus cantitativ în balon cotat de 100 cm³, cu ajutorul alcoolului. S-au adăugat 3 cm³ NaOH 0,1 *n* (F=1,2). Din aceasta s-au titrat 3 probe : două a 30 cm³ și una de 20 cm³, cu o soluție de $AgNO_3$ 0,1 *n* (F=0,9858).

1 cm³ $AgNO_3$ 0,1 *n* corespunde la 0,029133 g prontosil

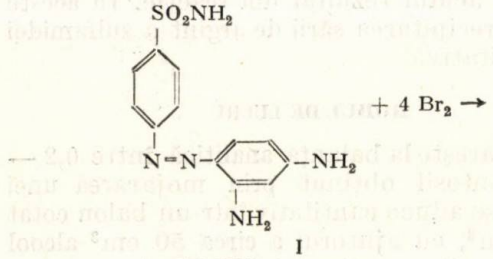
30 cm³ soluție reprezintă 0,0657 g pastilă			30 cm³ soluție reprezintă 0,0657 g pastilă			20 cm³ soluție reprezintă 0,0438 g pastilă		
V cm³	E (mV)	$\frac{dE}{dV}$	V cm³	E (mV)	$\frac{dE}{dV}$	V cm³	E (mV)	$\frac{dE}{dV}$
0	63		0	140		0	122	
0,6	280		0,6	286		0,4	314	
0,7	290		0,7	293		0,5	325	210
0,8	308	240	0,8	310	260	0,6	346	230
0,9	332	260	0,9	336	280	0,7	369	150
1	358	220	1	364	140	0,8	384	
1,1	380		1,1	378		0,9	402	
			1,2	389				
cm³ $AgNO_3$ = 0,933 g prontosil găsit = 0,0267 g pronotsil teoretic = 0,0263			cm³ $AgNO_3$ = 0,913 g prontosil găsit = 0,0262 g prontosil teoretic = 0,0263			cm³ $AgNO_3$ = 0,62 g prontosil găsit = 0,0178 g prontosil teoretic = 0,0175		

După cum se vede din aceste date saltul de dotențial este foarte mic : aproape inobservabil. Metoda aceasta nu are valoare practică în cazul prontosilului. Totuși a servit la verificarea cantității de prontosil pur din pastilă, comparativ cu cantitatea indicată pe ambalaj.

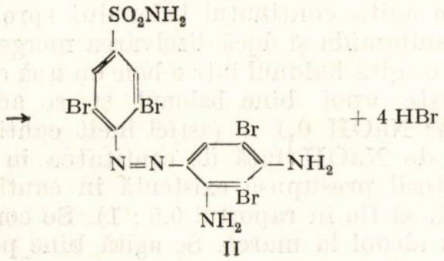
b) *Dozarea prontosilului cu soluție* $KBrO_3$ — — KBr 0,1 *n*.

Reacțiile care ar sta la baza acestei dozări, așa după cum reies din datele obținute sînt :

$$KBrO_3 + 5\ KBr + 3H_2SO_4 = 3Br_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

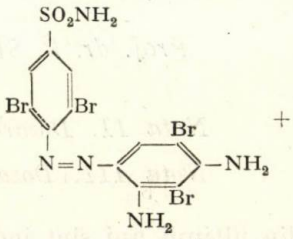


I

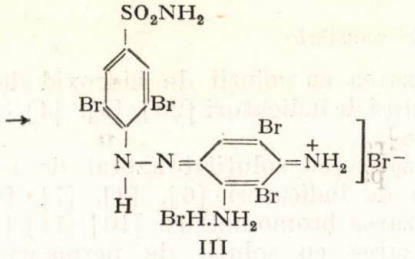


II

Datorită mediului puternic acid, colorantul și derivatul său bromurat suferă izomerizarea :

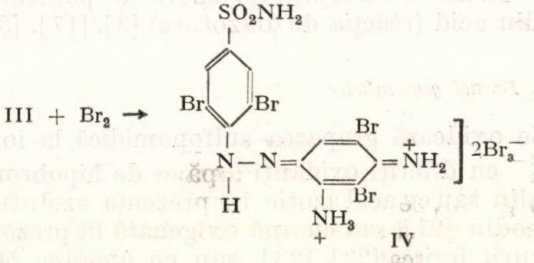


II



III

urmată de adiția a 2 molecule de Br_2 cu formarea unei perbromuri



IV

Deci în total se consumă 12 echivalenți de brom pentru fiecare moleculă de prontosil. (Culoarea roșie a soluției dispare și din soluție se separă precipitatul de perbromură de culoare brună).

Perbromura derivatului bromurat al prontosilului este îndeajuns de stabilă, nu se descompune decît treptat și într-un timp îndeajuns de lung. Acest lucru aducea un mare inconvenient în dozare, căci sfîrșitul titrării era greu de stabilit.

Pentru soluționarea acestui inconvenient ne-am propus să facem bromurarea cu exces destul de mare de brom pentru ca să se formeze această perbromură ; se tratează apoi excesul de brom cu iodură de potasiu și pentru a împiedica descompunerea perbromurei în timp, se va scoate din mediul de reacție. In acest scop, imediat după adăugarea iodurii de potasiu, soluția se agită bine și se filtrează de precipitat cu mare grijă pentru a nu avea pierderi de iod. In soluția filtrată se dozează iodul pus în libertate cu o soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 *n*.

Tabela 1

Nr.	pastilă luată în lucru g	H_2SO_4 adăugat cm³	$KBrO_3$ 0,1 *n* luat în exces cm³	$Na_2S_2O_3$ 0,1 *n* folosit la titrare cm³	$KBrO_3$ 0,1 *n* legat cm³	prontosil găsit g	prontosil teoretic g
I	0,0364	2,5	16	9,648	5,96	0,0145	0,0146
II	0,0364	2,5	16	9,628	5,98	0,0145	0,0146
III	0,0364	2,5	16	9,429	6,186	0,0150[1])	0,0146
IV	0,0364	2,5	16	9,647	5,96	0,0145	0,0146
V	0,0221	2,5	12	8,124	3,545	0,0086	0,0088
VI	0,0221	1,5	12	8,074	3,600	0,0087	0,0088
VII	0,0221	1,5	12	8,137	3,530	0,0086	0,0088
VIII	0,0155	1,0	8,4	5,634	2,540	0,0062	0,0062
IX	0,0233	1,6	10,24	6,148	3,840	0,0093	0,0093
X	0,0233	1,6	10,24	6,122	3,860	0,0094	0,0093
XI	0,0247	1,7	10,88	6,444	4,174	0,0101[2])	0,0099
XII	0,0218	1,5	9,6	5,746	3,62	0,0088	0,0087

Modul de lucru

Se cîntăreşte la balanţa analitică între 0,04 şi 0,08 g pastilă de prontosil, care se aduce cantitativ într-un balon cotat de 100 cm³ cu circa 50 cm³ soluţie NaOH 0,2 *n*. Se agită bine spre a se dizolva şi dacă dizolvarea merge greu la rece, se face la cald, agitînd balonul într-o baie de apă caldă. După ce s-a făcut dizolvarea substanţei, se răceşte balonul la temperatura camerii şi se adaugă cu ajutorul unei biurete 20—40 cm³ $KBrO_3$—KBr 0,1 *n* şi 3—5 cm³ H_2SO_4 concentrat pentru a obţine un $pH = 0{,}4$. Deoarece la adăugarea H_2SO_4 lichidul se încălzeşte, se astupă imediat balonul cotat şi se răceşte puternic. Se lasă 10 minute la întuneric ca să se producă bromurarea, după care se adaugă 1—2 g KJ, se aduce la semn, se agită pentru omogenizare şi se filtrează imediat pe un filtru cantitativ uscat într-un alt balon uscat. Din această soluţie filtrată se măsoară cu ajutorul biuretei 20—50 cm³ soluţie, se diluează cu apă distilată la 100 cm³ şi se titrează potenţiometric cu o soluţie 0,1 *n* $Na_2S_2O_3$ în sistemul de electrozi Pt-calomel.

1 cm³ soluţie $KBrO_3$—KBr 0,1 *n* legat corespunde la $\frac{291{,}33}{12 \times 10\,000} = 0{,}00242775$ g prontosil.

In tabela 1 sînt prezentate rezultatele obţinute.

Formula de calcul : $\frac{(N_1 - N_2 \cdot F)\, 0{,}029133}{12}$ în care :

N_1 este cm³ $KBrO_3$ — KBr 0,1 *n*, luaţi în exces

N_2 — cm³ $Na_2S_2O_3$ 0,1 *n*.

F — factorul soluţiei $Na_2S_2O_3$ = = 1,0407

Observaţii :

1. Cantitatea de prontosil găsită este mai mare decît cea teoretică, deoarece filtrarea a durat mai mult de o jumătate de oră, în care timp, probabil, s-a pierdut iod.

2. Idem.

Mai departe se dau cîteva determinări potenţiometrice şi anume pentru dozările I, VII, VIII şi IX.

Pentru determinarea I şi IX s-au luat în lucru 0,0728 g pastilă prontosil, s-au adus în balon cotat de 100 cm³ cu 50 cm³ NaOH 0,2 *n*, s-au adăugat 32 cm³ $KBrO_3$ — KBr 0,1 *n* şi

50 cm³ soluţie = 0,0364 g pastilă

Determinarea I

V (cm³)	E (mV)	$\frac{dE}{dV}$
0	371	
7	341	
9	311	
9,2	306	
9,4	298	
9,5	293	110
9,6	282	750
9,7	207	60
9,8	201	
9,9	198	

cm³ $Na_2S_2O_3$ = 9,648
g prontosil găsit = 0,0145
g prontosil teoretic = 0,0146

32 cm³ soluţie = 0,0233 g pastilă

Determinarea IX

V (cm³)	E (mV)	$\frac{dE}{dV}$
0	369	
5	337	
5,5	328	
5,7	321	
5,9	313	
6,0	307	120
6,1	295	840
6,2	211	60
6,3	205	
6,4	203	

cm³ $Na_2S_2O_3$ = 6,148
g prontosil găsit = 0,0093
g prontosil teoretic = 0,0093

50 cm³ soluţie = 0,0221 g pastilă

Determinarea VII

V (cm³)	E (mV)	$\frac{dE}{dV}$
0	346	
7	312	
7,5	305	
7,7	297	
7,9	289	
8,0	279	240
8,1	255	540
8,2	201	30
8,3	198	
8,4	196	

cm³ $Na_2S_2O_3$ = 8,137
g prontosil găsit = 0,0086 g
prontosil teoretic = 0,0088

35 cm³ soluţie = 0,0175 g pastilă

Determinarea VIII

V (cm³)	E (mV)	$\frac{dE}{dV}$
0	349	
5	312	
5,2	306	
5,3	302	
5,4	297	
5,5	290	290
5,6	261	560
5,7	205	50
5,8	200	
5,9	197	

cm³ $Na_2S_2O_3$ = 5,6346
g prontosil găsit = 0,0062
g prontosil teoretic = 0,0062

5 cm³ H_2SO_4 concentrat și s-au lăsat 10 minute la întuneric. S-au adăugat apoi 2 g KJ, s-a completat la semn cu apă și s-a filtrat.

Pentru determinările VII și VIII s-au luat în lucru 0,0442 g pastilă prontosil, s-au adus în balon cotat de 100 cm³ cu 50 cm³ NaOH 0,2 *n*, s-au adăugat 24 cm³ $KBrO_3$ — KBr 0,1 *n* și 3 cm³ H_2SO_4 concentrat și s-a lăsat 10 minute la întuneric. S-au adăugat apoi 1,5 g KJ, s-a completat la semn cu apă și s-a filtrat.

După cum se vede datele obținute sînt îndeajuns de concordante, de asemenea saltul de potențial este mare, ușor de observat.

Metoda aceasta poate fi utilizată pentru cercetarea purității pastilelor de prontosil.

Nota III

II. Dozarea ultraseptilului

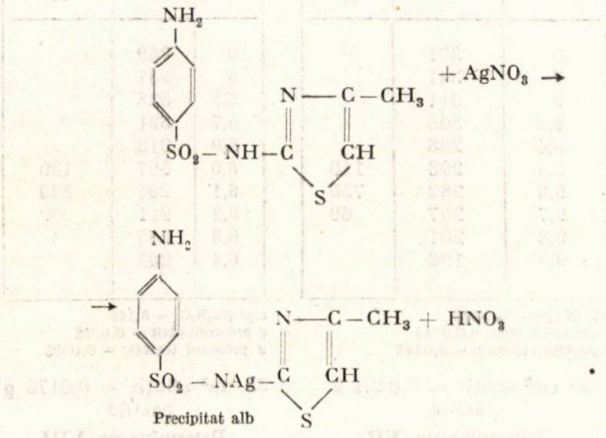
2(4'-amino-fenil-sulfonamidă)-4-metiltiazol.

S-a făcut dozarea argintometrică și bromatometrică urmărind mersul titrării potențiometric.

S-a utilizat ultraseptil pur cristalizat, fabricat în R.P. Ungară.

a. *Dozarea argintometrică a ultraseptilului.*

Această dozare se bazează pe următoarea reacție :



Pentru a mări disocierea protolitică a grupării acide —SO_2—NH— și a micșora disocierea bazică a grupei NH_2, dozarea se execută în mediu de alcool 96%.

Deoarece precipitarea nu este cantitativă în prezența unui acid (acid azotic rezultat din reacție) se adaugă în prealabil la soluția alcoolică de ultraseptil, soluție de hidroxid de sodiu în proporție de 1,1 moli Na OH față de un mol de ultraseptil. Hidroxidul alcalin neutralizează acidul azotic rezultat din reacție, așa încît precipitarea se face complet.

Trebuie evitat un exces prea mare de hidroxid (peste 0,3 moli exces) deoarece un exces prea mare de hidroxid precipită Ag_2O brun, astfel încît culoarea precipitatului în loc de a fi albă este cenușie pînă la brun. (Chiar utilizînd exces mic de NaOH pînă la 0,1 moli, se obțin la dozare cantități mai mari de ultraseptil decît cele cîntărite).

Modul de lucru

Se cîntăresc la balanța analitică 0,2 g ultraseptil care se aduc cantitativ într-un balon cotat de 50 cm³ cu circa 30 cm³ alcool 96%. Se agită bine spre a se dizolva sulfamida și se adaugă 5 cm³ soluție NaOH 0,1 *n* (proporția molară ultraseptil : hidroxid de sodiu = 1 : 1,1), se completează cu alcool la marcă. Se agită bine pentru omogenizare. Din această soluție se măsoară cu o biuretă 10—20 cm³ soluție, se diluează cu alcool la 50 cm³ și se titrează potențiometric cu o soluție de $AgNO_3$ 0,1 *n* utilizînd sistemul de electrozi Ag-calomel.

Dăm cîteva din rezultatele dozărilor potențiometrice :

0,21 g ultraseptil s-au adus în balon cotat de 50 cm³ cu ajutorul alcoolului 96%. S-au adăugat 4,9 cm³ hidroxid de sodiu 0,1 *n* $F = 1,2$ deci un exces de hidroxid de 0,2 moli. S-a adus la marcă, s-a agitat. Din această soluție s-au titrat probe de 10 cm³ cu o soluție de $AgNO_3$ ($F = 0,9727$).

1 cm³ $AgNO_3$ 0,1 *n* corespunde la 0,026933 g ultraseptil

10 cm³ soluție = 0,0420 g ultraseptil

V (cm³)	*E* (*mV*)	$\frac{dE}{dV}$
0	72	
1	106	
1,2	117	
1,4	134	
1,5	150	240
1,6	174	1660
1,7	340	250
1,8	365	
1,9	367	

cm³ $AgNO_3$ = 1,650
g ultraseptil = 0,0432

10 cm³ soluție = 0,0420 g ultraseptil[1]

V (cm³)	*E* (*mV*)	$\frac{dE}{dV}$
0	67	
1	98	
1,2	108	
1,4	119	
1,5	132	170
1,6	149	1360
1,7	285	610
1,8	346	
1,9	342	

cm³ $AgNO_3$ = 1,670
g ultraseptil = 0,0435

10 cm³ soluție = 0,0420 g ultraseptil

V (cm³)	*E* (*mV*)	$\frac{dE}{dV}$
0	38	
1	92	
1,1	129	
1,5	145	
1,6	175	300
1,7	312	1370
1,8	350	380
1,9	369	

cm³ $AgNO_3$ = 1,652
g ultraseptil = 0,0433

In tabela 2 sînt redate rezultatele obținute la mai multe dozări.

După cum se vede din aceste date, saltul de potențial este foarte mare, rezultatele sînt îndeajuns de concordante, însă se obțin valori mai mari din calcul decît cantitatea luată în lucru. Eroarea în plus este de 2—5%.

Menționăm că și la dozarea sulfamidelor cu $AgNO_3$ în prezență de indicator [8] se obține o eroare în plus de 3—8%.

Tabela 2

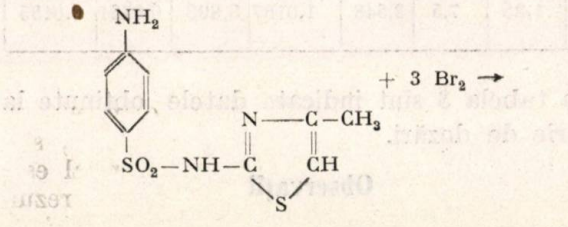
Nr. crt.	NaOH 0,1 *n* $F = 1,2$ cm³	Raport molar	$AgNO_3$ 0,1 *n* $F = 0,9727$ cm³	ultraseptil găsit g	ultraseptil cîntărit g	eroare %
I	2,2	1 : 1,2	2,342	0,0613	0,0599	2,3
II	2,2	1 : 1,2	2,343	0,0614	0,0600	2,3
III	4,4	1 : 1,2	4,823	0,1263	0,1203	5,0
IV	4,4	1 : 1,2	4,845	0,1269	0,1202	5,5
V	0,5	1 : 0,8	1,650	0,0432	0,0420	2,8
VI	0,5	1 : 0,8	1,662	0,0435	0,0420	3,6
VII	0,5	1 : 0,8	1,652	0,0433	0,0420	3,0

b. *Dozarea bromatometrică a ultraseptilului.*

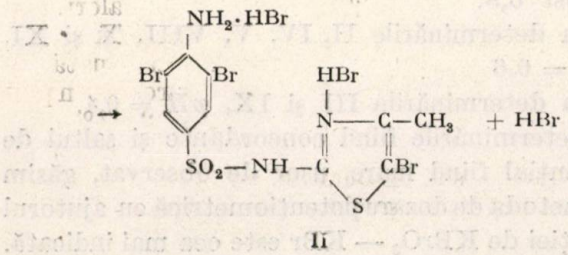
In literatură am găsit următoarele indicaţii privitoare la derivatul bromurat a ultraseptilului: „Bromurarea 4-metil-sulfatiazolului cauzează o consumare instantanee de 4 atomi de brom şi se adaugă gradat mai departe alţi 2 atomi de brom. Recristalizînd în acid acetic diluat amestecul, rezultă un compus nestabil: 2-(4'-amino-3',5'-dibromfenil-sulfonamido)-4-metil-tiazol-dibromurat şi 2-(4'-amino-3',5' dibrom-sulfonamido)-4-metil-tiazol. Prin tratarea cu soluţie 5% NaOH se formează numai ultimul compus pur, temperatura de topire fiind 175°C" [11]. Căutînd a reproduce dozarea bromometrică a ultraseptilului, după indicaţiile din literatură, am observat un consum mai mare de brom: o moleculă de ultraseptil la tratare cu brom în exces consumă în primul moment 8 şi chiar 10 echivalenţi de brom. Derivaţii bromuraţi obţinuţi nu sînt stabili ci pun în libertate cu timpul, brom.

Foarte probabil că se formează şi în acest caz nişte perbromuri.

In baza acestor observaţii am formulat următoarele reacţii de bromurare pentru ultraseptil:

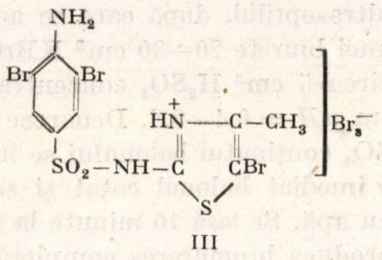


I

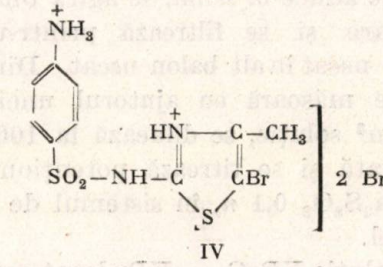


II

In condiţiile reacţiei, derivatul bromurat adiţionează una sau chiar două molecule de brom, formînd perbromuri - precipitate albe sau slab gălbui:



III



IV

Perbromura IV este foarte puţin stabilă în mediu puternic acid. Formarea ei a fost însă observată într-un mediu mai slab acid. Ea pierde cu uşurinţă doi atomi de brom şi trece în perbromura III care este mai stabilă. Perbromura III nu se descompune decît în prezenţă de KJ şi atunci treptat într-un timp îndelungat.

In dozarea potenţiometrică a iodului cu tiosulfat se observă următoarele: dacă imediat după adăugarea KJ se face titrarea cu tiosulfat de sodiu 0,1 *n*, se observă un salt al potenţialului pentru un consum de tiosulfat corespunzînd la 8 echivalenţi de brom pentru fiecare moleculă de ultraseptil. Soluţia se decolorează. Lăsînd însă cîtva timp această soluţie, sub agitare, ea se colorează din ce în ce mai intens în galben, datorită iodului eliberat de descompunerea perbromurii.

Eliberarea iodului se face destul de încet şi în cantităţi mici. Se adaugă din nou tiosulfat. Soluţia se decolorează ca apoi, după un timp, să se coloreze din nou. In felul acesta sfîrşitul titrării este greu de precizat.

Din această cauză, este indicat să se îndepărteze perbromura formată din soluţii, imediat după adăugarea KJ, pentru a evita descompunerea ulterioară.

Modul de lucru

Se cîntăresc la balanța analitică circa 0,05 g ultraseptil care se aduc cantitativ într-un balon cotat de 100 cm³, cu circa 50 cm³ soluție H_2SO_4 2 *n*. Se agită bine spre a se dizolva complet ultraseptilul, după care se adaugă cu ajutorul unei biurete 20—30 cm³ $KBrO_3$—KBr 0,1 *n* și circa 5 cm³ H_2SO_4 concentrat pentru a obține un $pH = 0,4—0,8$. Deoarece la adăugarea H_2SO_4 conținutul balonului se încălzește, se astupă imediat balonul cotat și se răcește puternic cu apă. Se lasă 10 minute la întuneric ca să se producă bromurarea completă și separarea precipitatului alb-gălbui. Se adaugă apoi 2 g KJ, se aduce la semn, se agită bine pentru omogenizare și se filtrează printr-un filtru cantitativ uscat în alt balon uscat. Din soluția filtrată se măsoară cu ajutorul unei biurete 20—50 cm³ soluție, se diluează la 100 cm³ cu apă distilată și se titrează potențiometric cu soluție $Na_2S_2O_3$ 0,1 *n*, în sistemul de electrozi Pt-calomel.

1 cm³ soluție $KBrO_3$ — KBr legat corespunde la $\frac{269,33}{8 \times 10\,000} = 0,00336$ g ultraseptil.

Formula de calcul este:

$$(N_1 - N_2 \cdot F) \cdot 0,00336 = \text{g ultraseptil}$$

în care:

N_1 este cm³ $KBrO_3$ — KBr 0,1 *n*

N_2 — cm³ $Na_2S_2O_3$ 0,1 *n*

F — factorul $Na_2S_2O_3$.

Dăm cîteva din rezultatele determinărilor potențiometrice:

50 cm³ soluție = 0,0269 g ultraseptil

V (cm³)	E (mV)	$\frac{dE}{dV}$
0	355	
6	321	
6,5	308	
6,6	305	
6,7	307	210
6,8	286	850
6,9	201	90
7,0	192	
7,1	184	

cm³ $Na_2S_2O_3$ = 6,849
g ultraseptil = 0,0268

25 cm³ soluție = 0,0135 g ultraseptil

V (cm³)	E (mV)	$\frac{dE}{dV}$
0	368	
3	336	
3,1	333	
3,2	326	100
3,3	316	860
3,4	230	180
3,5	212	
3,6	203	

cm³ $Na_2S_2O_3$ = 3,357
g ultraseptil = 0,0136

50 cm³ soluție = 0,0269 g ultraseptil

V (cm³)	E (mV)	$\frac{dE}{dV}$
0	349	
6	316	
6,6	301	
6,7	296	
6,8	288	
6,9	265	230
7,0	192	730
7,1	184	80

cm³ $Na_2S_2O_3$ = 6,943
g ultraseptil = 0,0267

25 cm³ soluție = 0,0135 g ultraseptil

V (cm³)	E (mV)	$\frac{dE}{dV}$
0	374	
3	340	
3,2	332	110
3,3	321	960
3,4	225	140
3,5	211	
3,6	205	

cm³ $Na_2S_2O_3$ = 3,35
g ultraseptil = 0,0136

S-au cîntărit 0,0539 g ultraseptil, s-au adus în balon cotat de 100 cm³ cu 50 cm³ H_2SO_4 2 *n*, s-au adăugat 30 cm³ $KBrO_3$ — KBr 0,1 *n* și 3 cm³ H_2SO_4 concentrat. $pH = 0,9$. S-a lăsat 10 minute la întuneric, s-au adăugat apoi 2 g KJ, s-a completat la semn cu apă distilată și s-a filtrat.

In ultimele două determinări s-a lucrat cu aceleași cantități ca în determinările precedente, însă la un $pH = 0,5$ (5 cm³ H_2SO_4 concentrat).

Tabela 3

Nr. crt.	H_2SO_4 conc. cm³	$KBrO_3$ 0,1 *n* cm³	$Na_2S_2O_3$ cm³	$F_{Na_2S_2O_3}$	$KBrO_3$ legat cm³	ultrasep. găsit g	ultrasep. teoretic g
I	1,5	15	6,845	1,0285	7,96	0,0268	0,0269
II	2,5	15	6,943	1,0167	7,94	0,0267	0,0269
III	3,5	12,5	4,548	1,0167	7,875	0,0265	0,0269
IV	2,5	15	7,051	1,0167	7,83	0,0264	0,0269
V	2,5	15	7,053	1,0167	7,83	0,0264	0,0269
VI	2,5	15	7,120	1,0167	7,77	0,0261	0,0269
VII	0,75	7,5	3,357	1,0285	4,047	0,0136	0,0135
VIII	1,25	7,5	3,350	1,0167	4,054	0,0136	0,0135
IX	1,75	6,25	2,345	1,0167	3,866	0,0130	0,0135
X	1,25	7,5	3,553	1,0167	3,89	0,0131	0,0134
XI	1,25	7,5	3,549	1,0167	3,89	0,0131	0,0134
XII	1,25	7,5	3,548	1,0167	3,893	0,0131	0,0135

In tabela 3 sînt indicate datele obținute la o serie de dozări.

Observații

In determinarea I și VII, pH la precipitare a fost 0,8.

In determinările II, IV, V, VIII, X și XI, $pH = 0,6$

In determinările III și IX, $pH = 0,4$.

Determinările fiind concordante și saltul de potențial fiind mare, ușor de observat, găsim că metoda de dozare potențiometrică cu ajutorul soluției de $KBrO_3$ — KBr este cea mai indicată.

Bibliografie

[1] *Spacu P. şi Muscă M.*: Dozarea potenţiometrică a sulfamidelor. Acad. Rom. Bul. Secţiei Ştiinţifice, nr. 4,1947

[2] *Macarovici C. şi Ceauşescu D.*: Studiul sulfamidelor prin metoda conductometrică, Acad. Rom.

[3] *Perelman L. M. şi Brodschi B.A.*: Analiza formelor medicamentoase Edit. de Stat pt. lit. ştiinţifică, Buc. 1952

[4] *Von Arkel C. G. şi White A.*: Determinări acidimetrice a sulfamidelor. J. of. Pharm. and Pharmacology III, 1951

[5] *Fritz J.*: Dozarea sulfamidelor şi a medicamentelor ce conţin gruparea sulfamidică. Analys. chim. 1952

[6] *Perelman L. M.*: Volumetric method for determination of sulfidine and sulfazole. URSS 68.870 July 31, 1947

[7] *Mararques Leal Aloisio şi Felipe A. R. Maria*: Argentometric determination of sulfapyrimidines. J. Pharm. Lisabona, 8, 1949

[8] *Macarovici C. şi Ceauşescu D*: Studiul sulfamidelor. Titrarea argentometrică a sulfamidelor, în prezenţă de indicatori de absorbţie. Analele Acad. R.P.R. 1950

[9] *L'Apière Charles şi Lenaers Georges*: Det. sulfadiazine, sulfamerazine and sulfametazine. J. Pharm. Belg. 4, 1949

[10] *Wojahn H.*: Titrarea bromometrică a sulfamidelor. Süddeut. Apoth. Ztg. 88, 1948

[11] *Wojahn H. şi Willker M.*: The sulfonation of sulfathiazole and sulfapyrimidine compounds. Pharmazie 3, 1948

[12] *Aasens H.*: Bromometric titration of sulfathiazole and succinyl and phtalylsulfathiazole. Medd. Narske. Pharm. Selskop. 12, 1950, 13, 1951.

[13] *Kalinovski Kazimiers*: Det. of p. aminobenzensulfonamide. Ann. Univ. Marie Curie Sklodowska Lublin. Polonia, Sect. AA. 1, 1946

[14] *Tomicek O.*: Det. of sulfamides by titration in anhydrous acetic acid solution. Collection Czchoslov .Chem. Communs, 13, 1948

[15] *Green W. Melvin*: Estimation of some official salts of week organic acids by titration in a nonaqueous medium. J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed. 37, 1948

[16] *Barkowic D. şi Fintie V.*: Quantitative determination of sodium salts of some barbiturates and sulfamides. Univ. of Zagreb, Croaţia. Arhiv Ke, 21, 1949

[17] *Agren Allan*: Det. of sulfamides. Svensk Farm. Tid. 55, 1951.

[18] *Curteva N. şi Ruienţeva A.*: Det. acidimetrică a sulfamidelorn. Jur. chim. analit. II, 5, 1947

[19] *Harmov — Borisov N. V.*: Det. sulfam. Jur. chim. aplic. XVIII, 1 —12 1945

[20] *Kurateva H. N. şi Ruienţeva A. K.*: Det. of sulfanilamide compounds by titration with hidroxyde. Jur. Anal. Chim. 2, 1947

[21] *Travagli G.*: Tentative gravimetric methods for sulfonic compounds of pharmaceutical importance. Atti. Acad. Sci. Ferrara, 24 1946—47

[22] *Hoffman W.*: New method for the det. of sulfamides based on a sulfate determination. Süddeut. Apoth. Ztg. 88, 1948

[23] *Wojahn H.*: Det. sulfam. Pharm. Zentrallhalle, 86, 262, 1947

[24] *Rosenthaler L. şi Capuano L.*: Det. sulfamidelor. Pharm. Acta, Helv. 21, 1946

[25] *Bannes Daniel*: Analysis of sulfadiazine-sulfathiazole mixtures. J. Ass. Ag. Chemists, 31, 1948

[26] *Salva Miguel J. A.*: Adaption of Paget's alkaline tymol reacţion to the photometric and electrophotometric det. of sulfanilamide and its amide-substitued deriv. Trabajos inst. nasl. cienc. med. Madrid, 3, 1943—44

[27] *Havinga E. şi Veldistia H.*: Investigations on sulfamilamide p. amino-benzoic acid and their derivatives. Rec. Trav. chim. 66, 1947

[28] *Kakl K. şi Wagner J.*: Detm. of sulfamides. Chem. Listy

[29] *Watanabe Tador şi Ichinose J.*: Det. of nitrogeninaromatic primary amines. J. Pharm. Soc. Japon.

[30] *Fritz J.*: Dozarea sulfamidelor şi a medicamentelor ce conţin grupa sulfonamidică. Analys. chem. 1952

[31] *Kaiser H. şi Lang W.*: Die mikroanalytische Unterscheidung gebräuchlicher Sulfonamide. Archiv. Die Pharmazie, 1952

[32] *Macarovici C. şi Popa I.*: Microdozarea sulfatiazolului Rev. Farm. 1949

[33] *Boehm T.*: Analiza sulfamidelor. Pharm. Zentralhalle 1952, 1953

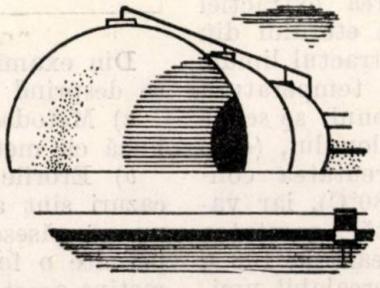
[34] *Briben F.*: Contribuţii la det. volumetrică a sulfamidelor, Cehoslov. pharmacie, 1955

[35] *Assay Secolu*: Sulf polarografic. Collec. Cehoslovac 6, 1954

[36] *Ruder*: Sulfamide. Anal. cal. şi cant. Anal. Chim. Acta, 1953

[37] *Thomas G., Ransy J., Roland P. şi Bulcke A.*: Separarea unui amestec ter. de sulfamidă cu hîrtie cromatografică.

[38] *Nicholas E. J.*: The electrometric titration of sulfanilamide.



ASUPRA METODELOR DE DETERMINARE A LIPIDELOR IN MATERIILE VEGETALE

Prof. M. IONESCU și *MARIANA FERANDO*

Pentru determinarea substanțelor lipidice (grăsimii brute) în materiile vegetale sînt folosite în mod curent două metode, și anume :

a) Metoda clasică de extracție a grăsimilor și de determinare directă a acestora, [1].

b) Metoda indirectă de extracție a materiilor grase și de determinare a acestora prin diferența de greutate dintre proba inițială și proba extrasă [2].

Această a doua metodă a fost introdusă în determinarea grăsimilor pentru motivul că fiind mai expeditivă poate fi folosită cu mari avantaje în determinările în serie, putîndu-se efectua în același timp, într-un singur aparat, un număr pînă la 20 de determinări, fapt cu deosebire important pentru studiile statistice.

Precizia acestei metode indirecte nu este lămurită după cunoștințele noastre.

Pentru aceste motive, în lucrarea de față, am urmărit în mod critic, care este valoarea acestei metode în raport cu aceea a metodei clasice, precum și cum se poate ameliora precizia ei dacă este cazul.

Pentru a răspunde primului scop propus, s-a efectuat o serie de determinări paralele de grăsime brută, atît prin metoda clasică, cît și prin metoda indirectă (după Petersburgschi).

Materiile vegetale folosite în acest scop au fost făinurile integrale de porumb portocaliu, dinte de cal și romînesc, precum și o serie de extracții ale acestor făinuri.

Determinările după metoda clasică directă au fost efectuate în modul următor :

Se cîntăresc într-un cartuș de extracție cu o precizie de patru zecimale circa 20 g făină de porumb ; se astupă cartușul cu un dop de vată și se usucă timp de o oră într-o etuvă încălzită la temperatura de 110°C. Se introduce apoi într-un aparat Soxhlet și se extrage cu eter de petrol timp de trei ore cu 12 — 15 sifonări pe oră. După terminarea extracției se distilă cea mai mare parte a eterului din balonul aparatului și se usucă extractul lipidic din balon timp de două ore la temperatura de 75...80°C. Se cîntărește balonul, se scade din greutatea obținută tara balonului, (care în prealabil a fost adus la greutatea constantă tot prin încălzire la 75...80°C), iar valoarea găsită, care reprezintă greutatea grăsimii brute obținute, se raportează la 100 g material uscat (se stabilește în prealabil umiditatea probei).

Determinările prin metoda indirectă au fost efectuate în modul următor :

Într-un plic de hîrtie de filtru degresată și uscată în exicator timp de 24 ore, se introduce circa 1 g de material de analizat, se usucă timp de trei ore la temperatura de 100 ... 105°C, se răcește și se cîntărește într-o fiolă închisă (g_2).

Prin diferență față de tara plicului gol (g_1), care a fost cîntărit înainte de încărcare cu material de analizat în aceeași fiolă, se stabilește greutatea exactă a materialului uscat, care va fi supus extracției. Se extrage apoi timp de trei ore în aparatul Soxhlet exact în aceleași condiții ca și în cazul metodei clasice. Se scoate din aparat, se usucă timp de 1 $^1/_2$ oră la temperatura de 100... 105°C, se răcește în exicator și se cîntărește din nou în aceeași fiolă (g_3). Diferența $g_3 - g_2$ arată pierderea în greutate a materialului, care reprezintă greutatea extractului lipidic. Se raportează apoi la 100 g materie uscată.

Mediile rezultatelor concordante obținute pentru fiecare metodă și exprimate la 100 g material uscat sînt înscrise în tabela 1.

Tabela 1

Conținutul în grăsime brută al unor făinuri de porumb stabilit prin metoda clasică Soxhlet și metoda indirectă (după Petersburgschi)

Soiul și extracția făinii analizate	Metoda clasică	Metoda indirectă	Diferența față de metoda clasică
Romînesc măcinat fin ex. 0—28	9,96	9,17	— 0,79
Romînesc măcinat mare ex. 0—20	8,98	8,84	— 0,14
Romînesc măcinat mare ex. 0—35	7,45	7,50	+ 0,07
Cincantin măcinat fin ex. 0—73	6,29	6,29	0
Romînesc măcinat fin ex. 0—68	6,04	5,77	— 0,27
Romînesc măcinat mare ex. 0—66	5,41	5,74	+ 0,33
Romînesc măcinat fin ex. 100 %	4,51	4,93	+ 0,42
Romînesc măcinat mare ex. 20—100	3,43	4,15	+ 0,72
Romînesc măcinat fin ex. 45—100	2,59	3,11	+ 0,52
Romînesc măcinat mare ex. 66—100	2,24	2,33	+ 0,09

Din examinarea datelor înscrise în tabela 1 se desprind următoarele concluzii :

a) Metoda indirectă nu are o concordanță bună cu metoda clasică decît în unele cazuri.

b) Erorile acestei metode, care în unele cazuri sînt apreciabile, nu au același sens și nu se găsesc într-o anumită relație care ar permite o formulare matematică, pentru care motive aceste erori nu se pot anula prin stabilirea unui factor de corecție. Acest fapt se

poate constata din curba erorilor înscrisă în graficul din fig. 1, curbă care nu prezintă nici o regularitate.

Cu toate marile avantaje de rapiditate şi de comoditate pe care le are metoda indirectă, ea nu are deci precizia necesară.

Aceste ultime concluzii ne arată că pentru folosirea metodei indirecte, aceasta trebuie

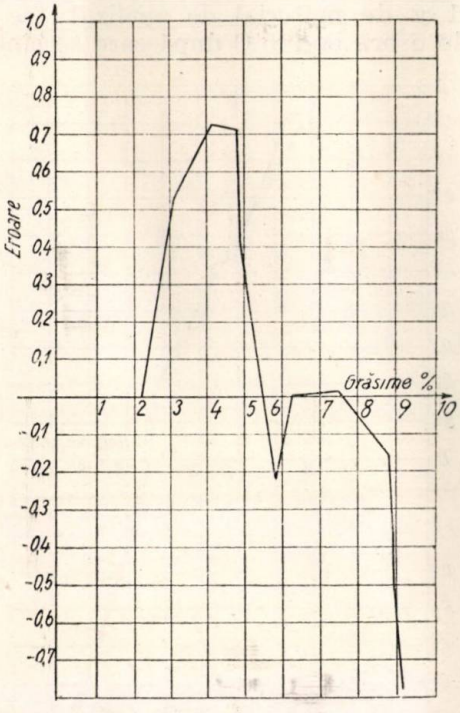


Fig. 1. Curba erorilor pe care le dă metoda indirectă de determinare a grăsimilor în funcţie de cantitatea de grăsime găsită prin această metodă.

ameliorată prin găsirea unor condiţii care să-i aducă o precizie mai mare.

Încercările noastre în acest scop au arătat că aceste condiţii sînt următoarele:

a) Uscarea probei de analizat să se facă în aceleaşi condiţii ca şi în cazul metodei clasice, adică o oră la temperatura de 110°C, pentru ca rezultatele să poată fi comparabile.

b) Uscarea hîrtiei de filtru înainte de întrebuinţare să se facă la temperatura de 120°C timp de o oră; aceasta pentru următoarele motive:

Determinarea cantităţii de substanţă uscată luată în analiză, rezultă din metoda indirectă, din diferenţa între greutatea plicului cu substanţă, uscat timp de trei ore la temperatura de 105°C şi greutatea plicului gol, uscat la rece în exicator. Ori valoarea astfel găsită nu este reală, deoarece hîrtia de filtru uscată la rece pierde o parte din greutatea sa atunci cînd este încălzită împreună cu substanţa, ceea ce constituie o sursă de eroare. Pentru a elimina această sursă de eroare, este necesar ca hîrtia folosită pentru confecţionarea plicurilor să fie în prealabil uscată la o temperatură aleasă în aşa fel, încît ea să nu mai varieze în greutate atunci cînd se usucă substanţa introdusă în plic. Încercările noastre au arătat că această temperatură este de 120°C, după cum rezultă din tabela 2.

Tabela 2

Modificarea greutăţii hîrtiei de filtru prin încălzire la diferite temperaturi

Greutatea iniţială a plicului	Greutatea plicului după prima uscare la temperatura:			Greutatea plicului după a doua uscare
	110°C	120°C	130°C	
0,4113	0,4090			0,3869
0,4251	0,4060			0,3973
0,3821	0,3587			0,3575
0,4349		0,4099		0,4098
0,4766		0,4489		0,4489
0,5892		0,5558		0,5556
0,3890		0,3634		0,3632
0,4587			0,4310	0,4318
0,4199			0,3943	0,3966
0,4031			0,3831	0,3859

c) A treia condiţie necesară pentru ca metoda indirectă să fie ameliorată este: uscarea plicului cu substanţă extrasă să se facă timp de o oră la temperatura de 110°C (la fel ca şi înainte de extracţie).

În metoda indirectă cantitatea de materie grasă conţinută în proba de analizat rezultă din diferenţa între greutatea plicului după extragere şi uscare timp de $1^1/_2$ oră la temperatura de 100 ... 105°C şi greutatea plicului cu proba iniţială, uscată timp de 3 ore la 100 .. 105°C. Ori între aceste două durate de uscare există o diferenţă ce constituie o sursă de eroare care poate fi eliminată făcînd cele două uscări în aceleaşi condiţii (o oră la temperatura de 110°C) după cum rezultă din datele înscrise în tabela 3. Tot din tabela

Tabela 3

Condiţiile termice de uscare a hîrtiei de filtru necesare pentru ca greutatea sa să rămînă constantă în cursul operaţiilor de determinare a grăsimii brute prin metoda indirectă modificată

Greutatea iniţială a plicului g	Greutatea plicului după uscare o oră la 120°C. g	Greutatea plicului uscat încă o oră la 110°C g	Greutatea plicului uscat la 110°C şi 120°C extragere şi uscare la 110° g
0,4480	0,4167	0,4167	0,4167
0,2780	0,2472	0,2473	0,2472
0,3120	0,2807	0,2807	0,2805
0,2750	0,2431	0 ,2431	0,2430
0,4001	0,3728	0,3726	0,3727
0,3932	0,3640	0,3640	0,3641
0,3970	0,3651	0,3651	0,3651

3 reiese că degresarea hîrtiei de filtru înainte de întrebuinţarea sa pentru confecţionarea plicurilor nu este necesară, deoarece greutatea sa nu variază după extracţie.

Cu ajutorul metodei indirecte astfel modificate de noi, s-a efectuat o serie de determinări pe aceleași probe de făinuri de porumb. Datele obținute sînt înscrise în tabela 4.

Tabela 4

Conținutul în grăsime brută al unor făinuri de porumb determinat prin metoda clasică și metoda indirectă modificată

Soiul și extracția făinii analizate:	Metoda clasică %	Metoda indirectă %	Diferența față de metoda clasică
Romînesc măcinat fin ex. 0—28	9,96	9,31	— 0,65
Romînesc măcinat mare ex. 0—20	8,98	8,74	— 0,24
Cincantin măcinat fin ex. 0—46	8,01	7,79	— 0,22
Romînesc măcinat mare ex. 0—35	7,43	7,38	— 0,05
Dinte de cal măcinat fin ex. 0—46	6,99	7,19	+ 0,20
Cincantin măcinat fin ex. 0—73	6,29	6,58	+ 0,29
Romînesc măcinat mare ex. 0—66	5,41	5,81	+ 0,40
Dinte de cal măcinat fin ex. 100%	5,10	5,63	+ 0,53
Romînesc măcinat grob ex. 100%	4,51	5,07	+ 0,56
Dinte de cal măcinat fin ex. 46—100	4,10	4,73	+ 0,63
Romînesc măcinat mare ex. 46—100	3,43	4,03	+ 0,60
Romînesc măcinat mare ex. 35—100	3,00	3,85	+ 0,85
Romînesc măcinat fin ex. 45—100	2,59	3,51	+ 0,92
Romînesc măcinat mare ex. 66—100	2,24	3,16	+ 0,92

Din examinarea datelor înscrise în tabela 4 se desprind următoarele concluzii:

1. Ca și în cazul metodei indirecte, cea modificată de noi nu dă rezultate concordante cu metoda clasică.

2. Erorile pe care le dă metoda modificată de noi, prezintă însă o anumită regularitate; ele sînt în valoare relativă invers proporțională cu cantitatea de grăsime determinată. Pentru aceste motive se poate stabili o relație între cantitatea de grăsime determinată cu metoda noastră și eroarea pe care această metodă o dă. În fig. 2 am înscris curba ce reprezintă variația acestei erori în funcție de cantitatea grăsimii determinate. Cu ajutorul acestei curbe am putut întocmi un tabel

Tabela 5

Corecția valorilor determinate cu ajutorul metodei indirecte modificate

Proporția de materii grase găsită cu metoda indirectă %	Valoarea corecției ce trebuie făcută	Proporția reală a materiei grase stabilită după corecție. %
3,2	— 0,92	2,28
3,6	— 0,84	2,76
4,0	— 0,766	3,23
4,4	— 0,689	3,71
4,8	— 0,628	4,17
5,2	— 0,574	4,62
5,6	— 0,480	5,12
6,0	— 0,404	5,60
6,4	— 0,336	6,06
6,8	— 0,264	6,60
7,2	— 0,200	7,00
7,6	+ 0,072	7,67
8,0	+ 0,236	8,24
8,4	+ 0,372	8,77
8,8	+ 0,484	9,28
9,2	+ 0,600	9,80

de corecție a valorilor determinate cu metoda modificată de noi. Aceste corecții, care se referă la un conținut pînă la 10% materii grase, sînt înscrise în tabela 5.

Modul de lucru pentru metoda indirectă modificată de noi va fi deci următorul:

Într-un plic de hîrtie de filtru, în prealabil uscat timp de o oră la temperatura de 120°C și cîntărit în fiolă închisă (g_1) se introduce circa 1 g de material de analizat; se usucă timp de o oră la 110°C după care se cîntărește

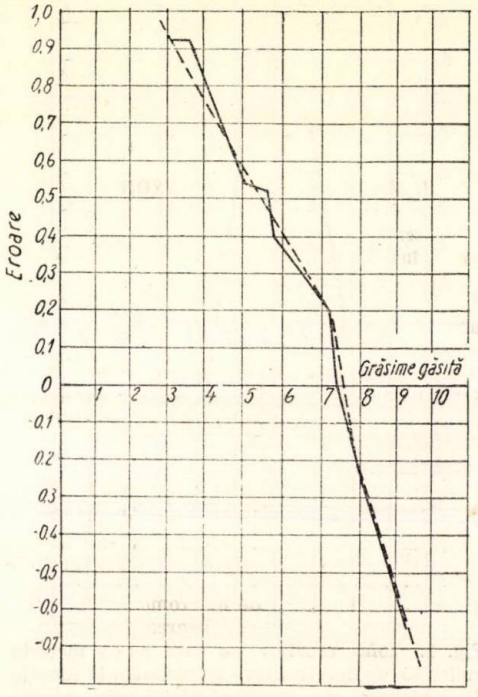


Fig. 2. Curba erorilor pe care le dă metoda indirectă de determinare a grăsimilor, modificată de noi, în funcție de cantitatea de grăsime găsită prin această metodă.

(g_2). Apoi se extrage cu eter de petrol într-un aparat Soxhlet timp de 3 ore cu 12 — 15 sifonări pe oră. După terminarea extracției se scoate plicul din aparat și se lasă cîteva minute pe o sticlă de ceas pînă la evaporarea celei mai mari părți din eterul cu care este îmbibată hîrtia, apoi se usucă timp de o oră într-o etuvă încălzită la temperatura de 110°C. Se răcește și se cîntărește în aceeași fiolă ca la început (g_3). Diferența $g_3 - g_2$ reprezintă cantitatea de extract lipidic corespunzătoare probei luate în analiză. Se raportează la 100 g material.

În acest mod, operația de determinare a umidității materialului de analizat este suprimată, deoarece proba se cîntărește după uscare.

Cercetări ulterioare vor avea ca scop să stabilească dacă erorile date de metoda noastră pentru cazul făinurilor de porumb se regăsesc

sau nu şi în cazul altor materii vegetale, cu alte cuvinte, dacă relaţia de invers proporţionalitate faţă de conţinutul în grăsime se regăseşte nemodificată şi în cazul altor materii vegetale.

Bibliografie

[1] *Boemer A.*: Handbuch der Lebensmittel Chemie, vol. II, Berlin, J. Springer, 1950.
[2] *Holde D.*: Huiles et graisses animales, vegetales et minerales, Paris, 1929.
[3] *Petersburgschi A. V.*: Manual de lucrări practice la chimia agricolă. Ed. Agro-silvică de Stat, 1954.

NOTE

COMBINAŢII MACROMOLECULARE ŞI CICLICE ANORGANICE

Stud. IONEL HAIDUC
Univ. „V. Babeş"-Cluj

I. MACROMOLECULE ANORGANICE

Există o serie de compuşi anorganici cu structură macromoleculară, însă studiul lor este puţin avansat. In literatură există un număr foarte mic de lucrări care tratează despre macromoleculele anorganice : „Sistematica compuşilor macromoleculari şi tipurile de bază ale polimerilor anorganici şi elementorganici" [1] şi „Macromolecule anorganice" [2]. Deşi titlul ultimei lucrări este foarte promiţător, aceasta e doar un studiu al deformărilor elastice ale unor polimeri anorganici : sulf plastic, policlorura de fosfonitril, topituri de sulf şi fosfor, şi selen sticlos.

D. I. Mendeleev a fost un precursor al studiului macromoleculelor anorganice. S-a descoperit o lucrare a sa din 1870 „Despre polimerizarea substanţelor minerale" [4], iar în „Bazele chimiei" [5] atribuie o structură polimeră fosforului roşu şi bioxidului de siliciu. Problema a preocupat şi pe Butlerov [6].

Aplicarea conceputului de macromoleculă a fost foarte utilă chimiei anorganice în explicarea structurii şi proprietăţilor unor compuşi.

Clasificarea macromoleculelor anorganice

Berlin şi Parini [1] împart toate macromoleculele în trei categorii : organice, elementorganice şi anorganice. Cele anorganice le clasifică după locul elementelor respective în sistemul periodic. K. H. Meyer şi H. Marck [3], într-un capitol acordat macromoleculelor anorganice, le clasifică după natura reţelei : mono-, bi- şi tridimensională.

Noi propunem o clasificare după structura catenelor principale şi proprietăţile fizico-chimice ale compuşilor macromoleculari anorganici, ţinînd cont în special de clasificarea dată de V. V. Korşac [7], [8] macromoleculelor organice. Macromoleculele anorganice pot fi clasate în :

— homeocatenare — care au catena formată dintr-un singur element.

— heterocatenare — care au catena formată din mai multe elemente. Fiecare din aceste categorii conţine compuşi macromoleculari cristalini, sticloşi şi amorfi.

1) Macromolecule anorganice homeocatenare

a) Substanţe macromoleculare cristaline. Se caracterizează prin aşezarea ordonată în reţea a atomilor legaţi prin covalenţe.

1. Diamantul are o structură macromoleculară tridimensională, după cum au stabilit cercetările roentgenografice. Inerţia sa chimică şi propietăţile sale fizice (duritate, punct de topire ridicat, insolubilitate, tensiune de vapori aproape nulă) sînt bine explicate prin structura sa macromoleculară.

2. Grafitul, are o structură macromoleculară bidimensională, cunoscută, stabilită roentgenografic. Aceasta explică, duritatea sa mică, clivajul şi formarea combinaţiilor interstiţiale.

3. Siliciul cristalizat are o structură analoagă cu diamantul. S-a preparat recent o varietate de siliciu cu structură bidimensională (Kautsky şi Haase) [9] prin reacţia :

$$3\,CaSi_2 + 2\,SbCl_3 \rightarrow 6\,Si + 2\,Sb + 3\,CaCl_2$$

în diclorbenzen. Această varietate are o reactivitate chimică deosebită : descompune apa, se combină energic cu clorul.

4. Borul cristalizat are tot o structură tridimensională.

5. Fosforul negru are o structură în care fiecare atom de fosfor se leagă cu două covalenţe de doi atomi din acelaşi plan şi cu una de un atom dintr-un plan vecin.

b) Substanţe macromoleculare homeocatenare sticloase. În aceşti polimeri atomii se leagă prin covalenţe, dar sînt aşezaţi dezordonat în reţea, practic după nici o regulă, ceea ce explică anizotropia, aspectul şi o serie de particularităţi.

1. Selenul sticlos este macromolecular. După unii autori gradul său de polimerizare este aproximativ 100. Pe baza proprietăţilor topiturii de selen, în care apar macromoleculele, Krebs [10] calculează un grad de polimerizare de 500.

2. Există date despre o varietate sticloasă a arsenului.

c) Substanţe macroboleculare homeocatenare amorfe. Deşi substanţele sticloase sînt tot amorfe le-am tratat separat fiindcă prezintă o serie de particularităţi, deosebindu-se de cele amorfe propriu-zise.

1. Sulful plastic este o varietate macromoleculară. Macromoleculele apar încă în topitură, la temperatura de 159,5°C, cînd viscozitatea creşte brusc de la valoarea 8 (raportată la viscozitatea apei) pînă la 10 400 şi continuă să crească pînă la 52 000 spre 187°C. Viscozitatea se datoreşte sulfului macromolecular. Prin răcire bruscă se poate obţine un amestec cu 80 % S_μ macromolecular. Această varietate se poate obţine şi pe cale umedă [11]. Structura sa finiformă (monodimensională) a fost stabilită roentgenografic de K. H. Meyer [12]. Prins şi Schenck [13] afirmă că elementele trivalente contribuie la formarea unei reţele bidimensionale. Krebs şi Weber [14] consideră că sulful plastic este format din cicluri cu un mare număr de atomi de sulf. Gradul de polimerizare este 2000 ... 5000, [2].

Combinaţiile $S_{354}\,H_2$ şi $S_{100}\,Cl_2$ [5] sînt macromolecule cu grad mic de polimerizare, avînd ca grupe terminate H, respectiv Cl.

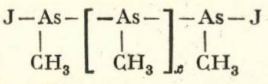
2. Selenul amorf, pulverulent, roşu, e tot macromolecular, insolubilitatea sa în CS_2 ar fi o dovadă pentru aceasta. Se cunoaşte şi o varietate elastică de selen.

3. Fosforul roşu are o structură macromoleculară, dovedită de Kraft şi Parini [16], care arată că atomii de fosfor se leagă spaţial prin cîte trei valenţe, formînd o reţea. Fosforul roşu obţinut prin polimerizarea celui alb PBr_3 reţine brom legat chimic, căruia Kraft şi Parini îi atribuie rol de grupă terminală. La fel fosforul roşu poate reţine iod, apă, oxigen, sulf şi carbon, cu acelaşi rol.

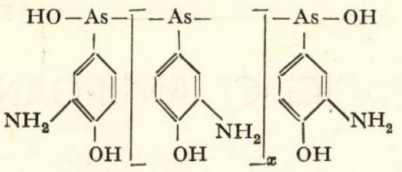
4. Arsenul brun este un analog al fosforului roşu.

5. Arsenul formează lanţuri macromoleculare şi în arsenometani $(As-CH_3)_x$. Kraft şi Katîşkina [17] studiază arsenometani cu diferite grupări terminale (clor, iod,

oxidril, etc.) şi găsesc o greutate moleculară de 4000 (grad de polimerizare 50).



Aceiaşi autori stabilesc că salvarsanul are o structură macromoleculară de forma :



Aceşti autori sintetizează şi polimeri noi, cu alţi radicali organici.

6. În aceeaşi clasă se încadrează şi polisilena $(SiH_2)_x$ cu structura :

$$\ldots -SiH_2-SiH_2-SiH_2- \ldots$$

ca şi hidrurile de siliciu $(Si_2H_3)_x$ şi $(SiH)_x$ a căror structură exactă nu se cunoaşte.

2) Macromolecule anorganice heterocatenare

a) Compuşi macromoleculari heterocatenari cristalini. Aceştia sînt numeroşi.

1. Carbura de siliciu are o structură analoagă cu a diamantului, în care jumătate din atomii de carbon au fost înlocuiţi cu atomi de siliciu. Carbura de bor este tot macromoleculară.

2. Sulfura, seleniura şi telurura de siliciu au o structură macromoleculară polispiranică (vezi mai jos).

3. Cele mai frumoase exemple de structuri heterocatenare cristaline le oferă bioxidul de siliciu şi silicaţii, în care tetraedrii SiO_4 se pot lega mono-, bi-, sau tridimensional, formînd reţele macromoleculare. Pe baza modului cum se leagă aceşti tetraedri, Strunz [18] alcătueşte o clasificare în nezo-, soro-, ciclo-,ino-, filo- şi tectosilicaţi. Ultimele trei categorii cuprind silicaţi macromoleculari (tabela 1).

Tabela 1

Silicaţi macromoleculari

Clasa de silicaţi	Gruparea tetraedrilor SiO_4	Nr. tetraedrilor legaţi la un atom de Si	Exemple
Inosilicaţi	lanţ monodimens.	2	$MgSiO_3$ enstatit
Filosilicaţi	plăci bidimension.	3	$Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$ talc
Tectosilicaţi	reţele tridimension.	4	SiO_2 cuarţ

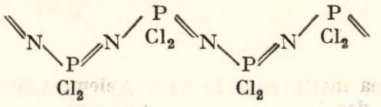
4. Poliboraţii minerali sînt construiţi analog, din triedre BO_3.

b) Compuşi heterocatenari sticloşi. Zachariasen [19] este primul care admite ipoteza existenţei în sticlele de silicaţi a unei reţele de siliciu-oxigen, continuă şi neordonată. Considerînd că structura SiO_2 este polimeră se poate spune că procesul de formare a sticlei e un proces special de polimerizare tridimensională. Tetraedrele SiO_4 se leagă în mod dezordonat, formînd reţele complexe.

Toate combinaţiile care după clasificarea lui Evans [20] au o structură mezodesmică (silicaţi, boraţi, germanaţi), caracterizată prin radicali mono-, bi-, şi tridimensionali, păstrează şi în stare sticloasă scheletul continuu macromolecular. În plus formează sticle fosfaţii (care au o structură anizodesmică) ; aici scheletul continuu apare în timpul procesului de formare a sticlei. Oxizii sticloşi SiO_2, P_2O_5, As_2O_3, B_2O_3 şi sulfura sticloasă B_2S_3 au tot reţele tridimensionale dezordonate.

c) Compuşi heterocatenari amorfi. Sînt polimerii cei mai caracteristici şi mai numeroşi. Amintim cîţiva.

1. Policlorura de fosfonitril $(PNCl_2)_x$ studiată de Stockes [21], care stabileşte pentru prima dată existenţa unor polimeri înalţi avînd proprietăţile cauciucului. Polimerul înalt se formează prin încălzirea trimerului sau tetramerului ciclic, obţinuţi la rîndul lor din PCl_5 cu NH_4Cl la 130 ... 140°C. Polimerul este elastic, incolor, nevolatil şi insolubil. A fost supranumit „cauciuc anorganic". Studiul cu raze X conduce la următoarea structură :



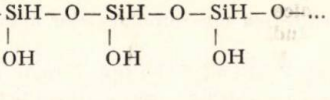
Din modulul de elasticitate H. Specker [22] a determinat o greutate moleculară de 37 000 ... 78 000, corespunzătoare unui grad de polimerizare de 320 ... 700. Alţi autori au găsit o greutate moleculară de ordinul 10^6 (grad de polimerizare 2500 ... 3 000).

Se cunosc şi alţi compuşi macromoleculari ai radicalului fosfonitril : oxidul $(PNO)_x$, nitrura de fosfonitril $[(PN)_3N_2]_x$ şi nitrurile de fosfor $(PN)_x$, $(P_4N_6)_x$ [23].

2. Mulţi compuşi macromoleculari derivă de la siliciu, de exemplu nitrurile : $(SiN)_x$, $(Si_3N_4)_x$. Compuşii siliciului cu oxigenul (siloxani) sînt macromoleculari. De ex. protosiloxanul $(SiH_2O)_x$ are structura :

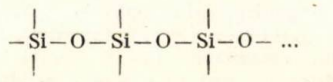
$$\ldots -SiH_2O-SiH_2-O-SiH_2-O- \ldots$$

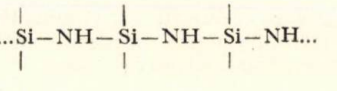
O structură analoagă au fluorsiloxanul $(SiOF_2)_x$, clorsiloanul $(SiOCl_2)_x$ şi silicoformul $(HSiO_2H)_x$:



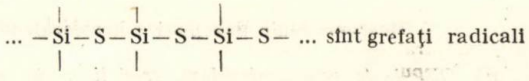
Acidul silico-oxalic $(HO_2Si-SiO_2H)_x$ şi siloxena $(Si_6O_6H_6)_x$ se cunosc şi în formă macromoleculară. Leuconele, combinaţii cu compoziţia variind între $Si_4O_5H_5$, şi $Si_4O_6H_3$ sînt de asemenea, macromoleculare.

Polimerii silico organici, în care pe o catenă anorganică :





sau chiar



organici şi-au găsit largi aplicaţii [24].

3. Dintre compuşii anorganici ai carbonului, au structură macromoleculară subsulfura $(C_3S_2)_x$, monosulfura $(CS)_x$, paracianogenul $(CN)_x$, ciamelida $(CNOH)_x$, etc.

4. O serie de compuşi macromoleculari derivă de la sulf : trioxidul $(SO_3)_x$ cu structura :

$$\ldots -SO_2-O-SO_2-O-SO_2-O- \ldots ,$$

sesquioxidul $(S_2O_3)_x$ nitrura $(SN)_x$, sulfimida $(SO_2NH)_x$, etc

Mulţi dintre aceşti compuşi sînt foarte puţin studiaţi din punct de vedere macromolecular; nu li se cunoaşte nici gradul de polimerizare.

E interesantă observarea modului *cum variază în sistemul periodic tendinţa elementelor de a forma macromolecule.* Dintre metale prezintă această tendinţă cîteva, care formează legături mai mult sau mai puţin covalente (Al,Mg,Bi) în unii compuşi (aluminosilicaţi, ciment Sorelli, etc.). Dintre metaloide prezintă net această tendinţă cele haşurate în tabela 2.

Tabela 2

Be 4	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
Mg 12	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
		Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
		Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86

Tendinţa cea mai pronunţată o au elementele din mijlocul perioadelor, deci C şi Si (acesta prin alternare cu alte elemente) P şi S manifestă puternic această tendinţă, care se pare că scade cu creşterea greutăţii atomice în grupă, şi spre dreapta şi stînga în perioadă. Structura mezodesmică a germanaţilor este de acord cu proziţia Ge în sistem. Fără îndoială că tendinţa elementelor de a forma macromolecule are un substrat ce trebuie căutat în învelişul electronic al atomului. În această direcţie mai sînt necesare studii.

În concluzie, se constată că este necesar să se acorde mai multă importanţă macromoleculelor anorganice, avînd în vedere importanţa lor teoretică şi practică.

II. COMPUŞI CICLICI ANORGANICI

1) Compuşi monociclici

Urmărind literatura am constatat că o mare parte dintre polimerii liniari anorganici, descrişi în prima parte a acestei lucrări sînt în formă trimeră şi tetrameră, compuşi ciclici. Mi s-a părut interesant să aflu în ce măsură există o legătură între compuşii ciclici şi macromoleculari anorganici.

În literatură lipseşte o lucrare de ansamblu asupra tuturor ciclurilor anorganice. E. Wiberg [25] enumeră cîteva cicluri anorganice într-o lucrare despre borsulfoli, fără a intra însă în studiul lor, iar Goubeau tratează despre „Sisteme ciclice în chimia borului" [26].

În lucrarea de faţă vom prezenta o clasificare a ciclurilor anorganice şi vom urmări relaţia dintre compuşii ciclici şi macromoleculari anorganici.

Compuşii ciclici (monociclici) anorganici pot fi clasificaţi în trei categorii:

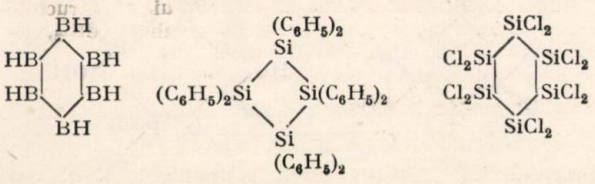
a) Compuşi homeociclici al căror ciclu este format dintr-un singur element.

b) Compuşi al căror cilcu este format dintr-o grupare repetată de două sau mai multe elemente, pe care îi vom numi *„compuşi pseudoheterociclici"*, avînd în vedere că unitatea structurală a ciclului este această grupare de elemente.

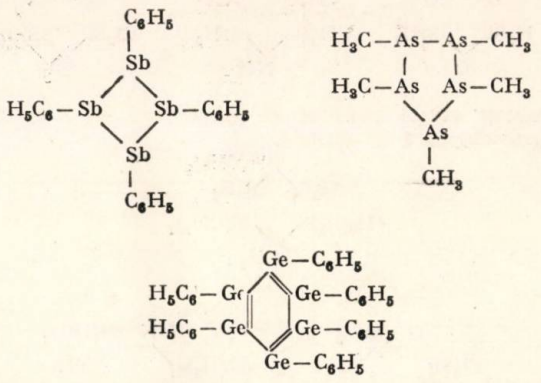
c) Compuşi heterociclici propriu-zişi, în care apar în ciclu elemente diferite, dar nu se repetă un anumit grup de elemente.

Judecînd după proprietăţile lor, putem crede că aproximativ 11 elemente pot forma compuşi cilici: B, C, N, O, Si, P, S, As, Se, Sb, Te. Nu este exclus ca şi alte elemente să formeze cicluri; condiţia este formarea de legături covalente (ex. Sn, Pb). Se cunoaşte un compus $(PbNCl)_6$ căruia i se atribuie o structură pseudoheterociclică.

a) Compuşi homeociclici. Din această categorie se cunosc cîteva combinaţii pentru diferite elemente. De exemplu: $(BH)_6$, $[Si(C_6H_5)_2]_4$, $(SiCl_2)_6$, $[Si(C_2H_5)_2]_6$, cu structurile:



Compusul $[Si(CH_3)_2]_6$ cu structură analoagă se adaugă la butilcauciuc pentru îmbunătăţirea proprietăţilor. Se cunosc cicluri formate din atomi de Sb, As sau Ge:



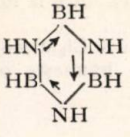
Sulful şi selenul chiar în stare elementară au molecule ciclice. Se cunosc macromolecule corespunzînd unora dintre aceşti compuşi ciclici, ca de ex. $(SiCl_2)_x$, $(SiF_2)_x$, $(AsCH_3)_x$, $[Si(CH_3)_2)]_x$ (aici $x = 55$). Sulful şi selenul elementar se cunosc şi ca polimeri.

b) Compuşi pseudoheterociclici. După cum arătam mai sus, am numit astfel compuşii al căror ciclu este format dintr-o grupare repetată de cel puţin două elemente. Cele 11 elemente considerare pot forma cel puţin

$$C_{11}^{5} = \frac{11.10}{2} = 55$$

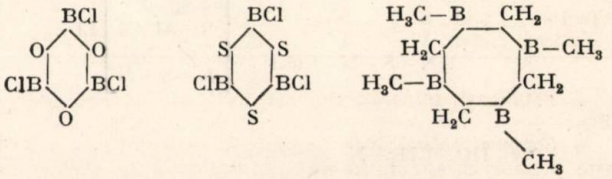
55 de clase de pseudoheterocicluri. Pînă în prezent se cunosc numai vreo 17 clase, deci ne putem aştepta la descoperirea a încă 38 clase de cicluri anorganice (pseudoheterocicluri).

În compuşii pseudoheterociclici alternează atomi de B, C, Si, S, P cu atomi de O, N,S, etc. Discutăm doar cîteva combinaţii mai interesante. Borul formează cu azotul combinaţia $B_3N_3H_6$ -borazol- cu structura:



Se obţine prin reacţia: $3[B_2H_4]\ (NH_4)_2 \rightarrow 2\ B_3N_3H_6 + 12\ H_2O$. Combinaţia este foarte stabilă şi se aseamănă ca proprietăţi cu benzenul. Se cunosc o serie de derivaţi de substituţie. Încălzit la 700°C degajă hidrogen şi formează un polimer $(BNH)_x$.

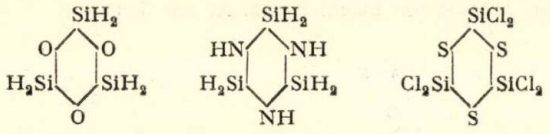
Se cunosc compuşi în care borul alternează cu carbon [28], oxigen (boroxoli) [29], sulf (borsulfoli) [25], fosfor şi arsen.

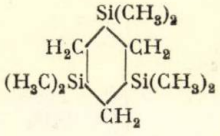


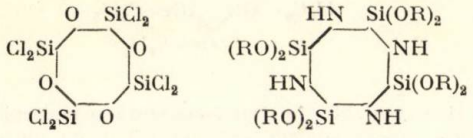
Şi aceşti compuşi formează macromolecule.

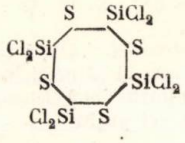
Siliciul formează numeroşi compuşi pseudoheterociclici. Menţionăm siloxanii, de la care se obţin polimeri superiori, silicone, cu largi aplicaţii tehnice. Siliciul poate alterna în

ciclu cu oxigen (siloxani), azot (silazani), sulf (siltiani), carbon :







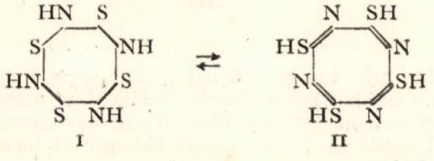


Se cunosc ciluri de acest tip cu 6, 8, 10, 12, 16 atomi. Şi aceste combinaţii şi homologii lor au corespondenţi macromoleculari.

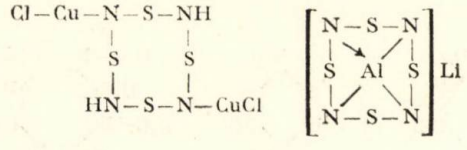
Numeroşi compuşi ciclici formează sulful. Tetranitrura de sulf are o structură interesantă, de forma :

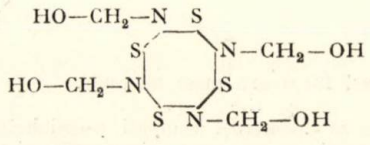
Descompunerea sa termică duce la formarea unui polimer $(SN)_x$.

Prin reducerea S_4N_4 cu $SnCl_2$ alcoolic se obţine combinaţia $(SNH)_4$, pentru care se bănueşte o tautomerie :



De la forma I provin săruri şi derivaţi organici :



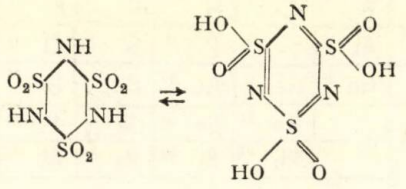


iar de la forma II derivaţi halogenaţi.

Halogenurile de tritiazil au o structură de forma :

Combinaţia analoagă $(NSOCl)_3$ este clorura de sulfanur.

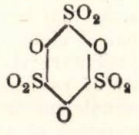
Pentru combinaţia $(SO_2NH)_3$ se bănueşte o tautomerie de forma :



I II

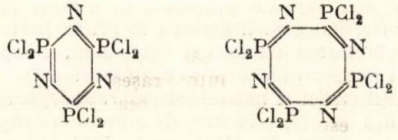
De la forma I derivă compuşi organici, iar de la forma II săruri de Ag şi K. Se cunosc şi polimeri superiori $(SO_2NH)_x$.

Sulful poate construi cicluri şi împreună cu oxigenul, ca de exemplu în trioxid :

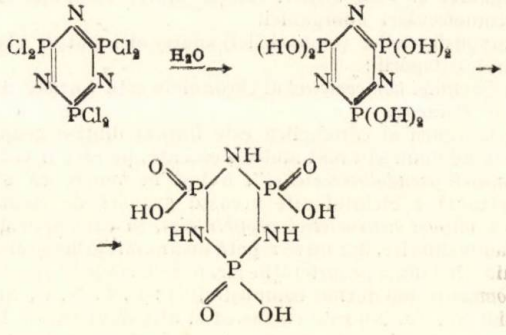


Şi acesta are polimeri superiori.

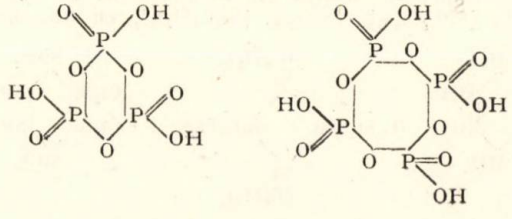
O deosebită stabilitate prezintă ciclurile fosfonitrilice :



La hidroliză ciclul nu se rupe, ci se substituie doar atomii de clor cu grupe OH, după care are loc o izomerizare la acizi metafosfimici.



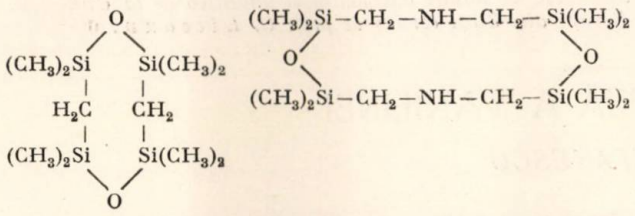
Metafosfaţii au structuri ciclice, în care fosforul alternează cu oxigen :



Hexametafosfatul de sodiu are o structură ciclică analoagă. Acesta se comportă în soluţie ca un schimbător de ioni dizolvat; astfel se explică dizolvarea unor precipitate şi nu prin formare de complecşi.

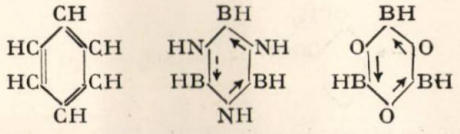
Combinaţiile organice în care carbonul alternează cu N, O,S sînt tot compuşi pseudoheterociclici.

Unii compuşi pseudoheterociclici au gruparea de bază (unitatea structurală) formată din mai multe elemente, ca de exemplu :



Toţi compuşii pseudoheterociclici citaţi sînt destul de stabili şi au fost separaţi în stare pură. Marea lor majoritate hidrolizează, unii cu ruperea ciclului, alţii cu substituirea grupelor grefate pe ciclu. Este necesar ca majoritatea să fie preparaţi în solvenţi organici.

Stabilitatea ciclului borazolului, boroxolului şi a derivaţilor este explicată de J. Goubeau [29] prin izosteria acestor cicluri cu benzenul :



Aceste consideraţii pot fi extinse asupra multor pseudoheterocicluri cu 6 atomi. Se observă că în general izosteria ciclurilor de 6 atomi cu benzenul se realizează în două moduri :

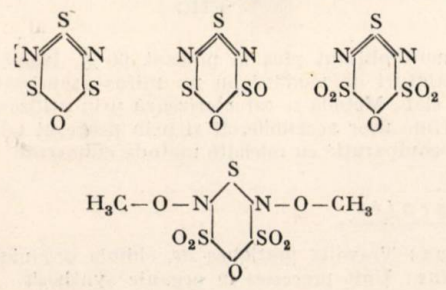
a) prin conjugarea unor legături duble de electroni σ şi π ;

b) prin legături semipolare : în cazul cînd unul din elementele ciclului nu poate forma legături duble, acestea se realizează totuşi cu ajutorul electronilor săi neparticipanţi pe care îi cedează elementului care îl întovărăşeşte. Apare astfel o legătură donor-acceptor, alături de cea simplă covalentă. Această legătură este reprezentată în formulă printr-o săgeată. Asemenea structuri au ciclurile în care borul sau siliciul alternează cu oxigen, sulf, azot. În acest mod în interiorul ciclului există un sextet de electroni care îi conferă stabilitate. Stabilitatea ciclurilor de 8 atomi (sau mai mulţi) necesită o explicaţie.

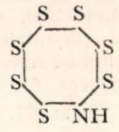
Se constată că aproape toţi compuşii pseudoheterociclici au corespondenţi macromoleculari. Stabilind o legătură între compuşii ciclici şi macromoleculari anorganici, putem trage următoarea concluzie (care nu a mai fost formulată în literatură) : *compuşii ciclici sînt termenii inferiori ai unei serii de polimeri, termenii superiori fiind macromoleculari.* Această afirmaţie pare a avea caracter de regulă generală. Monomerii s-au obţinut numai la unele din aceste serii şi manifestă o puternică tendinţă de polimerizare, formîndu-se în special trimeri şi tetrameri ciclici. Formarea de polimeri macromoleculari, necesită o energie suplimentară (încălzire, lumină albă sau ultravioletă, etc) folosită probabil pentru ruperea ciclului.

c) *Compuşi heterociclici propriu-zişi.* Pînă în prezent sînt descrişi destul de puţini compuşi de acest tip.

S-au obţinut (Goehring M. şi colab.) următorii compuşi :

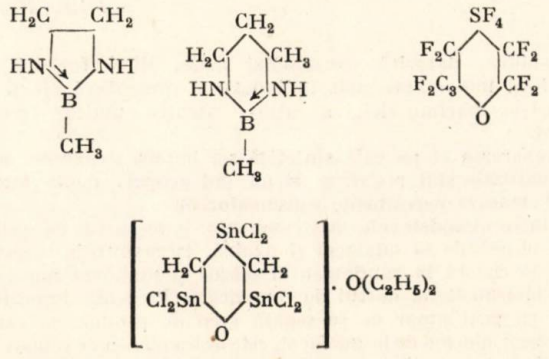


Interesantă este heptasulfimida S_7NH, preparată de Arnold.



Proprietatea sa de a da cu alcoolatul de sodiu în solvenţe organici o coloraţie albastră a servit la instituirea unei metode de dozare a acizilor organici cu alcoolat de sodiu, în prezenţa sulfimidei ca indicator.

Recent au fost sintetizaţi şi următorii compuşi heterociclici :



Pentru compuşii heterociclici propriu-zişi nu este caracteristică formarea de macromolecule.

Din cele expuse rezultă legătura dintre compuşii ciclici şi macromoleculari anorganici. Această legătură nu este numai formală ci realitatea sa rezultă şi din faptul că aproape totdeauna cînd se formează compuşi ciclici, produsul de reacţie conţine şi polimeri superiori macromoleculari, alături de trimerul şi tetramerul ciclic. De fapt compuşii ciclici sînt produsele unei polimerizări mai puţin avansate. Separarea diferiţilor polimeri este o problemă destul de dificilă, mai ales că apar şi alţi produşi secundari de reacţie.

Sînt necesare încă numeroase cercetări asupra acestor clase de combinaţii.

Bibliografie

[1] *Berlin* A.A., *Parini V.P.* : Usp. him. 18, 546, 1949
[2] *Specker H.* : Angew. Chem. 65, 299, 1953. Se citează după Chem. Zentr. 1954, 2572 ; Ref. Jurn. Him. 1954, 28636 ; C.A. 1953, 9051
[3] *Meyer K.H. Mark H.* : Makromolekulare Chemie. Leipzig AVG 1953
[4] *Mendeleev D. I.* : Arhiva ştiinţifică vol. I. 1953
[5] *Mendeleev D.I.* : Bazele chimiei vol.2 1947,
[6] *Butlerov A. M.* : O polisoedineniah v mineralnoi himii. SPB 1897
[7] *Korşak V.V.* : Izv. Akad. Nauk SSSR nr. 2, 1953
[8] *Korşak V.V.* : Usp. him. 21, 121, 1952
[9] *Kautsky H., Haase Lieselotte* : Chem Ber. 86, 1266 1953.
[10] *Krebs H.* : Z. anorg. allg. Chem. 265, 156, 1951 ; 266, 175, 1951
[11] *Smith, Brownlee* : Z. Phys. Chem. 61, 209, 1907
[12] *Meyer K.H.* : Helv. chim. acta 17, 1081, 1934
[13] *Prins, Schenck J* : Plastica 216, 1953
[14] *Krebs H., Weber E.F* : Z. anorg. allg. Chem. 272, 288, 1953
[15] *Feher, colab* : Z. anorg. allg. Chem. 267, 251, 293, 1952
[16] *Kraft M.I., Parini V.P* : DAN SSSR 77,57, 1951
[17] *Kraft M.I. Katişkina A* : DAN SSSR 66, 207, 393, 1949 ; 65, 509, 1949
[18] *Strunz H.* :Min. tabellen 1941
[19] *Zachariasen* : Glasstechn. Ber. 1933 II

[20] *Evans*: Vvedenie v kristalohimii. Moscova 1948
[21] *Stokes*: Amer. Chem. J. 17, 275, 1895; 20, 740, 1898
[22] *Specker H*: Z. anorg. allg. Chem. 263, 133, 1950
[23] *Wetroff G*: Recherches chim. et termochim. sur les dérivées du radical phosphonitrile. Paris 1943
[24] *Andrianov K.A.*: Compuşi silicoorganici. Moscova 1955
[25] *Wiberg E*: Angew. Chem. 67, 483, 1955
[26] *Goubeau J.*: Angew. Chem. 67, 234, 1955
[27] *Stock A., Pohland E.O.*: Ber. 59, 2215, 1926
[28] *Goubeau J.*: Angew. Chem, 67, 710, 1955
[29] *Goubeau J., Keller H*: Z. anorg. allg. Chem. 265, 197, 1936
[30] *Clark D.*: J. Chem. Soc. 1615, 1952
[31] *Thilo E.*: Angew. Chem. 67, 141, 1955
[32] *Kautscky H, Herzberg*: Ber. 57, 1665, 1924
[33] *Etienne Y.P.*: Angew. Chem. 67, 753, 1955
[34] *Weiss A.*: Z. anorg. allg. Chem. 276, 95, 1954

Această lucrare a fost executată în cadrul cercului ştiinţific studenţesc de chimie anorganică şi analitică de la Univ. „V. Babeş" din Cluj, condus de prof. C. Liteanu.

METODA DE SINTEZĂ A VANILINEI

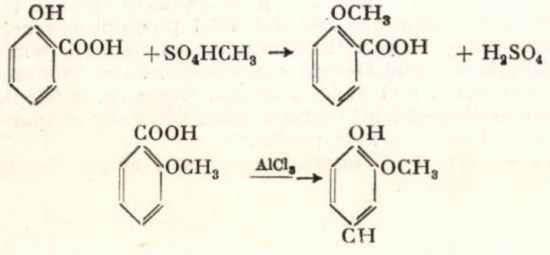
Ing. P. ŞTEFĂNESCU

Vanilina, datorită consumului mare, fiind folosită în cantităţi importante atît în industria alimentară, cît şi în industria parfumeriei, a atras atenţia multor cercetători.

Prepararea ei pe cale sintetică s-a impus, deoarece sursele naturale sînt restrînse şi nu pot acoperi decît într-o mică măsură necesităţile consumatorilor

Dintre metodele cele mai cunoscute, le amintim pe acelea care pleacă de la guaiacol şi lignină. Dezavantajul acestor metode constă în randamentul scăzut şi numărul mare de faze intermediare, destul de complicate. Prezenţa impurităţilor cu gust amar ce se separă greu de produs, în cazul sintezelor plecînd de la guaiacol, este de asemenea de remarcat.

Luînd în studiu această problemă, după nenumărate încercări, am reuşit să obţinem o vanilină de calitate superioară, printr-o metodă originală care are la bază reacţia Fries. Vom reda în linii generale metoda urmată. Reacţiile de obţinere a vaniliei sînt:



Fazele procesului tehnologic sînt:

I. Obţinerea metilsulfatului de sodiu
II. Obţinerea derivatului metilic al acidului salicilic
III. Reacţia de obţinere a vanilinei
IV. Purificarea.

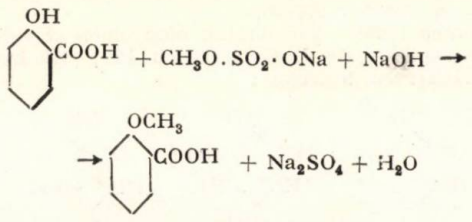
Prepararea metilsulfatului de sodiu

Pentru a obţine metilsulfatul de sodiu se încălzeşte pe B.M. timp de 2—3 ore un amestec format dintr-un volum alcool metilic şi două volume acid sulfuric concentrat. După răcire se tratează lichidul cu hidrat de bariu pînă nu se mai solvă hidratul şi filtrăm. Filtratul care este metilsulfat de bariu în soluţie, se tratează agitîndu-se bine, cu o soluţie concentrată de sulfat de sodiu pînă în momentul cînd nu se mai formează precipitat. Se filtrează din nou — precipitatul fiind sulfat de bariu — iar filtratul se concentrează la flacără mică, pînă cînd începe cristalizarea metilsulfatului de sodiu. Reacţiile petrecute sînt următoarele:

$$H_2SO_4 + CH_3OH \rightarrow SO_4HCH_3 + H_2O$$
$$2SO_4HCH_3 + Ba(OH)_2 \rightarrow (SO_4CH_3)_2Ba + 2H_2O$$
$$(SO_4CH_3)_2Ba + Na_2SO_4 \rightarrow 2SO_4NaCH_3 + BaSO_4$$

Prepararea esterului metilic al acidului salicilic

Se încălzeşte într-o autoclavă emailată, prevăzută cu agitator, un amestec format din 138 g acid salicilic care a fost dizolvat în 50 g soluţie NaOH de 40°Bé. După aceea se adaugă treptat 135 g metilsulfat de sodiu, dizolvat în apă, menţinîndu se la 130...140°C timp de 5—6 ore. Reacţia se petrece mai bine şi mai repede la presiune de 3—5 at. Reacţiile sînt:



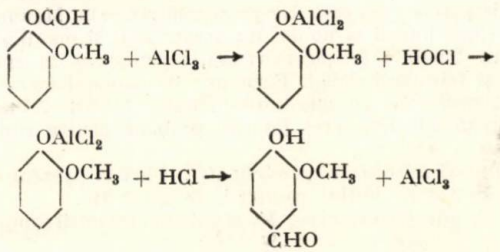
Excesul de hidrat de sodiu cît şi sarea de sodiu formată se neutralizează cu acid sulfuric diluat.

Se extrage compusul format într-o pîlnie de separaţie, cu tetracloretan. S-a folosit această metodă de formare a grupei metoxi, datorită reacţiilor pe care le dă acidul salicilic.

Reacţia Fries de obţinere a vanilinei

Soluţia de tetracloretan se introduce într-un balon prevăzut cu refrigerent cu reflux şi agitatori, adăugîndu-se 1,5 g triclorură de aluminiu anhidră „pro analisi". Se încălzeşte între 100... 150°C timp de 8 ore agitîndu-se bine. Solventul, timpul, temperatura şi procentul de catalizator influenţează randamentul şi procentul de izomer para. Dintre solvenţi, cei mai indicaţi sînt clorbenzenul, nitrobenzenul şi tetracloretanul.

Formarea izomerilor şi a diverşilor complecşi modifică concentraţia clorurii de aluminiu, afectînd reacţia. Vanilina se izolează cu ajutorul butanolului şi după purificare, distilare şi recristalizare, se obţine o vanilină chimic pură. Reacţiile sînt:



Randament obţinut pînă în prezent 60%. Izomerii care se obţin alături de vanilină au un miros asemănător, dar mult mai slab. Metoda se caracterizează prin utilizarea unor materii prime uşor accesibile, cît şi prin procesul tehnologic simplu în comparaţie cu celelalte metode cunoscute.

Bibliografie

[1] *Ulmann*: Travaux pratiques de chimie organique.
[2] *Groggins*: Unit processes in organic synthesis.

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat, se vor adresa redacției indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie Anorganică

IN LEGĂTURĂ CU MĂSURILE PENTRU MĂRIREA CAPACITĂȚII DE PRODUCȚIE A SUPERFOSFATULUI GRANULAT Pe baza experienței de exploatare a două secții ale fabricii de superfosfat din Vinița se recomandă de a instala în secțiile de superfosfat următoarele utilaje: 1) un tambur de uscare de 14 m lungime, 2,2 m diametru, cu un unghi de înclinare de 3° și cu o viteză de rotație de 5 rot/min; 2) un granulator de 7,5 m lungime, 1,4 m diametru, cu un unghi de înclinare de 2°, cu o viteză unghiulară de 0,5 m/s și o înălțime a inelului de susținere de 250 mm; 3) un focar mecanic la tamburele de uscare cu suprafața grătarului de $\geqslant 0{,}1$ m² la 1 m³ volum al tamburului de uscare; 4) ventilatoare de aspirație de tip ȚAGI cu o productivitate de $\geqslant 600$m³ pe 1 m³ de volum al tamburului de uscare; 5) concasoare cu valțuri pentru superfosfat și refuz de la sită; 6) pentru fiecare linie tehnologică cîte două site vibratorii cu o suprafață utilă de cîte 5 m². Trebuie utilizate elevatoare cu lanțuri de vapor, deoarece elevatoarele cu lanțuri din plăci se defectează foarte repede. Dozarea superfosfatului și carbonatului de calciu trebuie realizată prin alimentatoare cu bandă de viteză mică. Pe bunchere trebuie montate dispozitive de închidere cu cremalieră. Conductele de ventilație (din viniplast sau metalice acoperite cu o peliculă de lac rezistent), trebuie să fie cît se poate de scurte, avînd un diametru de ≥ 150 mm; ele trebuie montate în poziție verticală. Pentru absorbția gazelor este necesar de a instala în loc de turnuri, camere de absorbție cu pulverizare de lichid, cu ajutorul unor valțuri rotative. Utilajul fiecărei linii tehnologice trebuie să fie independent de utilajul celorlalte linii (cu excepția aparatelor de transport și de punere în ambalaj a produsului finit).

012—1—129

PREPARAREA COBALTULUI COMPLET LIBER DE NICHEL Sărurile industriale de cobalt, chiar și cele mai pure conțin cantități mici de nichel. Cobaltul folosit pentru cercetări în ciclotron trebuie să fie absolut pur. Pentru obținerea cobaltului pur în cantități mai mari, a fost elaborată o metodă nouă, la care se extrage sarea complexă albastră de cobalt cu rodanură de amoniu în soluție apoasă cu hexanonă. Concentrația optimă a cobaltului este de 0,35 molară. Soluției de cobalt i se adaugă atîta rodanură de amoniu ca să se obțină o concentrație 5 molară. Extracția cu hexanonă are loc la temperatura de 1°C. Soluția de cobalt în hexanonă se spală odată cu o soluție 5 molară rodanură de amoniu, prin care conținutul în nichel se micșorează cu factorul de 10^4.

013—1—130

OBȚINEREA SIMULTANĂ A CLORURII DE AMONIU ȘI A SULFITULUI DE SODIU După un nou procedeu se introduce concomitent într-o soluție de clorură de sodiu la 60°C, amoniac și bioxid de sulf. Se precipită sulfit de sodiu, care se obține prin filtrare. După răcire la 20°C se cristalizează clorura de amoniu.

012—1—131

RECUPERAREA ACIDULUI SULFURIC FOLOSIT LA REACȚII DE ALCHILARE S-a elaborat un nou procedeu pentru recuperarea acidului sulfuric rezultat de la reacții de alchilare, cu un conținut de peste 90 % H_2SO_4, prin cristalizare. Acidul sulfuric de recuperat se tratează întîi cu trioxid de sulf, sau oleum, pentru eliminarea apei și se introduce, sub forma unei dispersii fine în 2—25 părți, dintr-un amestec de propan-izobutan lichefiat. Prin dispersare în acest amestec cristalizarea este ușurată, deoarece gazele lichefiate servesc concomitent ca diluanți pentru impurități și pentru cristale și ca mediu de răcire. Emulsia trece apoi în vasul de cristalizare, unde este inoculată cu o parte din cristale de acid sulfuric, la temperatura de —29 ... —35°C. Masa cristalină rezultată se centrifughează și se spală cu amestecul de propan-izobutan. Cristalele de acid sulfuric spălate se lichefiază într-un vas de topire, obținîndu-se un acid de cca 99 %, care se diluează cu acidul sulfuric folosit, pînă la concentrația de 95—96 % și se recirculă.

012—1—132

ELIMINAREA CLORULUI LIBER DIN ACID CLORHIDRIC Acidul clorhidric conține de multe ori cantități mici de clor liber, care cauzează dificultăți la folosirea acestuia pentru anumite scopuri. Metode fizice pentru separarea acestor compuși, ca de exemplu distilarea fracționată, sau adsorbția, sînt, fie lipsite de eficacitate, fie nerentabile. Prin tratarea acidului clorhidric, cu un conținut de pînă la 2000 părți de clor pe milion, cu hidroxilamină, sărurile hidroxilaminei sau fenilhidroxilaminei, reacția are loc probabil conform ecuației:

$$2.\ NH_2OH + 5\ Cl_2 + 2\ H_2O \rightarrow 10\ HCl + 2\ NO_2$$

De exemplu 500 g acid clorhidric 32 % cu un conținut de 85 părți pe milion clor liber se agită timp de 1 oră la temperatura camerei cu 0,06 g clorhidrat de hidroxilamină pură. Acidul clorhidric tratat nu mai conține, conform analizei chimice, decît 1 parte pe milion clor liber.

012—1—133

OBȚINEREA ZIRCONIULUI LIBER DE HAFNIU, PENTRU REACTOARE NUCLEARE Zirconiul pur este un material de construcție ideal pentru reactoare nucleare, deoarece nu absoarbe deloc neutroni. În afară de aceasta, are un punct de topire foarte ridicat, are o rezistență mecanică bună și rezistă foarte bine la coroziune la temperaturi înalte. Însă din cauză că minereurile de zirconiu conțin cca 2,5 % hafniu, acesta este foarte greu de separat de zirconiu. Ori, hafniul are o capacitate de absorbție foarte mare pentru neutroni, din care motiv acesta se întrebuințează chiar drept moderator în pile atomice.

Pentru separarea celor două metale s-a elaborat un nou procedeu, prin care se fabrică cca 75 t/an zirconiu pur. Drept materie primă servește tetraclorura de zirconiu, cu un conținut de hafniu. Aceasta se eliberează de hafniu cu ajutorul unui procedeu nepublicat, obținînd hidroxid de zirconiu. Acesta se calcinează într-un uscător rotativ la 900°C obținîndu-se oxidul de zirconiu. Oxidul se brichetează cu funingină, apă și cu zahăr, care servește drept liant, în bucăți de cca 40 mm și se clorurează într-un cuptor electric. Se eliberează $ZrCl_4$ gazos, care se captează într-un condensator răcit

sub formă de cristale. Cristalele de $ZrCl_4$ se introduc în recipientul superior al unui cuptor electric, sub cămaşă într-un alt recipient unde se găsesc bare de magneziu. După închiderea cuptorului, aerul este eliminat cu un curent de argon, şi apoi se încălzeşte la 1000° C. $ZrCl_4$, se evaporă şi vaporii formaţi reacţionează cu magneziul topit. Se formează clorură de magneziu şi zirconiu metalic, care se scufundă şi se adună sub magneziul topit. $MgCl_2$ se elimină prin distilare în vid la 900°C şi zirconiul rămîne sub formă de burete, care apoi se macină şi se ambalează, ferit de umezeală.

012—1—134

PREPARAREA, PROPRIETĂŢILE ŞI UTILIZAREA MONOXIDULUI DE SILICIU Monoxidul de siliciu a fost obţinuţ prima dată în 1905, prin reducerea bioxidului de siliciu cu cărbune, carbură de siliciu sau hidrogen. Monoxidul de siliciu gazos, care se formează, se condensează sub forma unei substanţe colorată, în maro-negru, pirofor pe suprafaţă.

Pentru prepararea în laborator a monoxidului de siliciu se introduce într-un tub de argilă sinterizată, sau de cuarţ, un cilindru de nichel, compus din două părţi, în care a fost pus un amestec fin pulverizat de siliciu şi SiO_2 în proporţie stoechiometrică. Intregul dispozitiv se încălzeşte într-un cuptor tubular pînă la 1250 . . . 1300°C, la un vid sub 10^{-1} Torr. După o încălzire de 4 ore se formează pe zonele reci ale cilindrului de nichel două condensate separate. Condensatul care este mai aproape amestecului de Si şi SiO_2 are culoare galbenă şi constă din siliciu elementar cristalin şi bioxid de siliciu amorf, iar substanţa condensată pe partea mai rece a cilindrului constă din SiO, sub forma unei mase maro-neagră, sticloasă. Formarea oxidului de siliciu corespunde unor reacţii de echilibru ; cu cît mai înaintat este vidul şi cu cît este mai ridicată temperatura, cu atît mai mult se deplasează echilibrul, în anumite limite, spre formarea monoxidului de siliciu.

Monoxidul de siliciu poate să aibă importanţă la o serie de procese industriale dintre care cele mai importante sînt arătate mai jos.

Oxizii metalelor pot fi reduşi cu ajutorul monoxidului de siliciu în vederea obţinerii metalelor pure, ca de exemplu :

$$ZnO + 2\ CaO + SiO = Zn + Ca_2SiO_4, \text{ sau}$$

$$MgO + 2\ CaO + SiO = Mg + Ca_2SiO_4$$

Aceste reacţii au loc în vid, la 1350°C.

Siliciul poate fi eliminat din silicaţi, prin formarea de SiO :

$$Al_2Si_2O_7 + 2\ Si = Al_2O_3 + 4\ SiO$$

La caolină această recţie are loc în vid, la 1450°C.

La reducerea metalelor greu reductibile, în vederea obţinerii metalelor pure, se formează de asemenea SiO :

$$Nb_2O_5 + 5\ Si = 2Nb + 5SiO$$

$$La_2O_3 + 3\ Si = 2\ La + 3\ SiO$$

Este interesant că la temperatura de circa 1700°C, la încălzirea oxidului de aluminiu cu siliciu, se formează pe lîngă SiO şi un suboxid de aluminiu gazos :

$$Al_2O_3 + 2\ Si = Al_2O + 2\ SiO$$

Formarea monoxidului de siliciu în unele procedee industriale poate să cauzeze dificultăţi, fapt care a fost descoperit recent. Astfel termoelementele de platină folosite într-o atmosferă reducătoare, în prezenţa silicaţilor, pot fi deteriorate din cauza formării de SiO, care reacţionează cu platina, sub formarea de siliciură de platină Pt_5Si_2.

La examinarea structurei monoxidului de siliciu cu raze electronice s-a constatat că acesta poate fi considerat ca amorf, straturile de SiO neavînd nici-o structură definită. De aceea SiO este utilizabil în microscopie electronică drept suport, precum şi în metalurgie electronică pentru obţinerea negativelor suprafeţelor metalelor şlefuite. Temperatura de sublimare relativ joasă a SiO constituie de asemenea un avantaj la folosirea lui în microscopie electronică.

La instrumente optice SiO a fost propus ca apărător pentru suprafeţele optice, ca de exemplu oglinzi, lentile etc, din cauza stabilităţii mecanice a suprafeţelor tratate cu acesta.

Monoxidul de siliciu a găsit recent o utilizare interesantă la examinarea proprietăţilor suprafeţelor de sticlă.

012—1—135

FABRICAREA ŞI INTREBUINŢAREA LITIULUI Actuala producţie mondială a litiului se apreciază la 10 000 t/an, ceea ce arată importanţa crescîndă a acestui metal cu utilizări atît de variate. Minereurile de litiu, cele mai importante sînt : lepidolit, $Li_3K_2Al_3\ [F,OH^1/_2O_2/AlSi_3O_{10}]_2$, cu un conţinut de 2—6 % Li ; ambligonit, Li Al (F, OH) PO_4, cu 8—10 % Li ; spodumen, $LiAl(S_2O_6)$, cu 4—6 % Li, precum şi petalit şi zinnwaldlit, cu 2—5, respectiv 3—4 % Li.

Cea mai mare parte a minereurilor se prelucrează la carbonat de litiu, care spre deosebire de carbonat de sodiu, sau de potasiu, este greu solubil în apă. Spodumenul se prelucrează prin prăjire cu sulfat de potasiu, sau cu gips la 700 . . . 1 000°C. Sulfatul de litiu, care s-a format se extrage cu apă şi apoi se precipită sub formă de carbonat de litiu. Ambligonitul poate fi prelucrat în mod similar.

Litiul metalic se întrebuinţează în metalurgie pentru purificarea metalelor şi a aliajelor deoarece el se combină cu carbon, sulf, fosfor şi gaze ocluse. Ca adaos în cantităţi de cîteva sutimi % la aluminiu, sau la plumb, litiul metalic este un întăritor. Se foloseşte, de asemenea, la obţinerea cuprului cu o conductibilitate electrică ridicată şi ca adaos la bronz de crom, şi la aliaje monel şi alpaca.

Una din utilizările cele mai importante a compuşilor de litiu este în industria unsorilor consistente, sub formă de săpunuri. Acestea sînt solubile în apă, au punct de topire ridicat şi un efect de ungere foarte bun. Săpunuri de litiu se întrebuinţează, de asemenea, la sinterizarea metalelor ca plastifiant.

Clorura şi bromura de litiu sînt compuşi extrem de higroscopici şi foarte stabili. Soluţiile lor sînt folosite în instalaţiile de climatizare, în vederea obţinerii gazelor cu un conţinut constant de umiditate relativă. Soluţia de clorură de litiu poate fi utilizată pînă la temperatura de —70° C şi umiditatea poate fi eliminată din aceasta la 120°C, fără nici o descompunere. Aceste săruri sînt întrebuinţate, de asemenea, şi în industria frigului ca absorbanţi.

Salicilatul şi benzoatul de litiu sînt întrebuinţate ca medicamente.

Sărurile de litiu ale coloranţilor alizarinici şi antrachinonici sînt mai uşor solubile ca sărurile respective de sodiu şi potasiu şi din această cauză se pot obţine cu ajutorul lor flote de vopsire mai concentrate.

Un adaos de carbonat, sau hidroxid de litiu la fabricarea răşinilor alchidice accelerează esterificarea.

Amestecurile eutectice ale sărurilor de litiu au puncte de topire joase, din care cauză acestea sînt foarte adecuate ca transmiţătoare de căldură în băi. Prafuri de sudare care conţin fluorură şi clorură de litiu sînt foarte avantajoase din cauza punctului de topire coborît, a proprietăţilor autosudante foarte bune şi a tensiunii superficiale adecvate.

In industria ceramică litiul are folosiri multiple. Un adaos de litiu la emailuri, măreşte rezistenţa la acizi, duritatea şi luciul. In industria sticlei are o utilizare foarte importantă la fabricarea sticlelor de borosilicat.

In industria petrolului litiul serveşte drept catalizator şi la desulfurare.

In sfîrşit, industria nucleară este, de asemenea, una dintre consumatoarele cele mai importante de litiu.

012—1—136

UTILIZAREA CLORULUI LA OBŢINEREA METALELOR INTREBUINŢATE IN INDUSTRIA DE ENERGIE NUCLEARĂ Pe lîngă combustibili atomici, cum sînt uraniul şi toriul, industria nucleară întrebuinţează o serie de metale pentru diverse scopuri, care trebuie să aibă o capacitate redusă de absorbţie de neutroni şi rezistenţe mecanice corespunzătoare la temperaturi ridicate. Dintre aceste metale cele mai impor-

tante sînt : beriliu, magneziu, aluminiu, titan, zirconiu, vanadiu, niobiu, tantal, molibden şi wolfram. S-a examinat posibilitatea de extracţie a acestor metale din minereuri sub formă de cloruri, avînd în vedere punctele de topire joase ale clorurilor, volatilitatea lor mare şi formarea lor uşoară din oxizi. In special volatilitatea mare a clorurilor poate servi la separarea metalelor, cu toate că hidroliza lor rapidă şi problemele de coroziune, din cauza folosirii clorului, constituie un impediment foarte serios în calea acestei metode.

Utilizarea clorurilor în metalurgia extractivă este cunoscută de mai mult de 400 de ani în industria metalelor preţioase. Metalurgia clorurantă se întrebuinţează pe scară largă la extracţia titanului, după metoda Kroll, fabricînd pe această cale 25 000 t titan în anul 1955.

Drept material de construcţie se întrebuinţează în metalurgia clorurantă oţel inoxidabil sau chiar şi oţel maleabil la temperaturi mai joase, iar la procedee, care necesită temperaturi înalte, vase de oţel, căptuşite cu cărbune sau silice.

Cel mai obişnuit agent de clorurare este clorul. Dacă clorura rezultată este volatilă la temperatura clorurării, aceasta se volatilizează şi poate fi condensată după ieşire din cuptor, iar în cazul clorurilor lichide, acestea se evacuează prin partea inferioară a cuptorului. In unele cazuri clorurile pot fi obţinute direct din oxizi, prin simpla lor încălzire cu clor, însă în cele mai multe cazuri trebuie să fie prezent şi un agent de reducere, ca de exemplu cărbune.

O nouă metodă clorurantă pentru obţinerea beriliului a fost recent elaborată. Din oxid de beriliu, cărbune şi gudron se prepară o masă păstoasă, din care se confecţionează, prin extrudere bare cu un diametru de cca 25 mm. Acestea se taie în bucăţi, se usucă şi se ard într-o atmosferă de azot la 1 000°C, pentru a obţine un cărbune, care conduce electricitatea. Apoi barele se introduc într-un cuptor căptuşit cu cărămizi de silice, înzestrat cu doi electrozi de cărbune. Cu ajutorul curentului electric de 25—120 V se încălzeşte conţinutul cuptorului la 700...800°C şi se introduce clor gazos. Clorura de beriliu se volatilizează şi se condensează din gazele rezultate, într-un vas de nichel.

La prepararea clorurii de zirconiu din silicat de zirconiu $ZrSiO_4$, acesta se încălzeşte întîi la aer cu cărbune, în vederea formării unei carbo-azoturi de zirconiu, care reacţionează apoi la temperatură mai joasă, exoterm cu clor gazos. Avantajul metodei este că o mare parte a siliciului se elimină sub formă de monoxid de siliciu volatil.

La separarea zirconiului de hafniu se poate face uz de diferenţa între punctele de fierbere ale compuşilor de adiţie ale clorurii de zirconiu, respecti ale clorurii de hafniu, cu oxiclorură de fosfor ($3\ ZrCl_4.2POCl_3$, respectiv $3HfCl_4.2POCl_3$), deoarece ambele cloruri sublimează la 331°C şi astfel ele nu pot fi separate prin distilare fracţionată. Punctele de fierbere ale compuşilor de adiţie cu $POCl_3$ sînt 360°C la zirconiu şi 365°C la hafniu şi diferenţa de 5°C permite deja efectuarea separării.

Pentru reducerea clorurilor la metalele respective, există mai multe metode. Zirconiul metalic poate fi obţinut prin metoda de disproporţionare a triclorurii de zirconiu, obţinută prin reducerea tetraclorurei de zirconiu cu ajutorul aluminiului la 300°C :

$$3ZrCl_4 + Al \xrightarrow{350°C} 3ZrCl_3 + AlCl_3$$

$$2ZrCl_3 \overset{350°C}{\rightleftharpoons} Zr\,Cl_4 + ZrCl_2$$

$$2ZrCl_2 \xrightarrow{\text{peste } 600°C} ZrCl_4 + Zr$$

La metoda disocierii termice (procedeul van Arkel), se obţine metalul pur prin descompunerea vaporilor de halogenuri, la 1000°C, cu ajutorul unui filament încălzit electric. Se recomandă folosirea iodurilor în acest scop, care se disociază mai uşor, decît clorurile. Procedeul van Arkel poate fi considerat mai mult decît o metodă de rafinare şi nu de producere a metalelor.

La metoda cea mai uzuală de reducere a clorurilor se întrebinţează metale drept agenţi de reducere. Astfel titan metalic se obţine după procedeul Kroll din $TiCl_4$ şi magneziu metalic, iar toriu metalic se formează la reducerea tetraclorurei de toriu cu calciu.

Electroliza clorurilor topite are de multe ori avantaje asupra metodelor chimice. Se întrebuinţează de obicei un amestec de cloruri, pentru micşorarea punctului de topire. Beriliul metalic poate fi obţinut prin electroliză, dintr-un amestec de clorură de beriliu şi clorură de sodiu, la 350 . . . 400°C în creuzete de nichel, încălzite prin rezistenţă, care formează catodul. Drept anod se întrebuinţează grafit. Se lucrează la o tensiune de 5—9 V şi cca 6,5 A/cm².

Reducerea metalelor cu ajutorul hidrogenului, prezintă avantaje în cazul titanului, vanadiului, niobiului şi al tantalului, avînd în vedere, că clorurile acestor metale reacţionează cu hidrogenul, sub temperaturi de 2000°C.

La prepararea niobiului, acesta poate fi separat de alte impurităţi metalice, pe baza volatilităţii pentaclorurei, obţinută la clorurarea feroniobiului. Prin reducerea pentaclorurei de niobiu cu hidrogen se obţine triclorura, care apoi se reduce mai departe, tot cu hidrogen, la niobiu metalic. Niobiu poate fi separat de tantal şi fier, prin distilarea fracţionată a clorurilor. La reducerea $NbCl_3$ cu hidrogen are loc şi o reacţie de disproporţionare, prin care se formează niobiu metalic, şi $NbCl_5$, care trebuie să fie recirculat. Acest procedeu a fost încercat pe scară de laborator.

Un procedeu de laborator similar a fost elaborat de asemenea pentru obţinerea vanadiului maleabil din ferovanadiu. Acesta se clorurează, obţinîndu-se tetraclorura de vanadiu, din care se obţine triclorura, care se reduce apoi la vanadiu metalic cu hidrogen. Tetraclorura de vanadiu are un p.f. de 152°C şi astfel poate fi uşor separată de alte cloruri contaminante. La reducerea triclorurii de vanadiu au loc de asemenea reacţii secundare :

$$2\ VCl_3 + H_2 \rightarrow 2VCl_2 + 2\ HCl \quad (a)$$

$$VCl_2 + H_2 \rightarrow V + 2HCl \quad (b)$$

$$2\ VCl_3 \rightarrow VCl_4 + VCl_2 \quad (c)$$

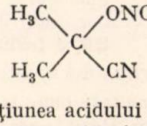
Dacă reducerea VCl_3 are loc la 1000°C, se ivesc pierderi din cauza reacţiei (*c*). Dacă însă VCl_3 se reduce la 500°C în VCl_2 şi apoi se execută reducerea diclorurei la 1000°C, pierderile rezultate prin disproporţionare sînt minime.

012—1—137

Chimie Organică

NITRARE IN MEDIU ALCALIN

Prin folosirea nitratului acetoncianhidrinei se pot nitra compuşi organici sensibili la acizi, care nu s-au putut nitra pînă în prezent. Nitratul acetoncianhidrinei :



Se obţine prin acţiunea acidului azotic fumans dizolvat în anhidridă acetică, asupra acetoncianhidrinei cu un randanent de 65—70 %.

Cu ajutorul nitratului acetoncianhidrinei se pot transforma aminele alifatice şi aliciclice primare şi secundare în nitramine respective. Rezultatele cele mai bune se obţin în soluţie de acetonitril sau de tetrahidrofuran. Dacă se lucrează cu amine secundare, acestea pot fi utilizate în exces, servind concomitent ca solvent.

012—2—128

ZAHĂR CA MATERIE PRIMĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ

Ultimele cercetări au arătat că zahărul poate fi folosit cu succes drept materie primă în industria chimică, în mai multe ramuri de fabricaţie.

Prin reestificarea stearatului de metil cu zahăr, într-un solvent organic, care dizolvă ambii compuşi, se pot obţine

esterii zaharozei cu acidul stearic. Drept solvent se întrebuinţează dimetilformamidă, dimetilsulfoxid, sau N—metil pirolidină. Carbonatul de potasiu este catalizatorul preferat, deoarece el nu cauzează reacţii secundare. Dacă se lucrează cu-un exces de zahăr, se obţine monoesterul acidului stearic, care are proprietăţi foarte avantajoase ca detergent. Acest produs este netoxic, nu irită pielea, nu are nici miros, nici gust, este solid şi este numai puţin solubil în apă. Nu formează precipitat cu sărurile de calciu sau de magneziu. Acest detergent este mai eftin decît alţi detergenţi neionici, obţinuţi pe bază de oxid de etilenă. Dacă se întrebuinţează la reacţia de reesterificare un exces de stearat de metil, se formează diesteri care pot fi utilizaţi de exemplu ca emulgatori în industria alimentară.

După uscare, produsul conţine cca 45 % monostearat, 1—2 % carbonat de potasiu şi cca 54 % zaharoză neintrată în reacţie. Cu toate că detergentul poate fi utilizat şi în această stare, este mai economică recuperarea zahărului în exces, prin dizolvarea detergentului în apă şi salifiere la 80...90°C.

Prin esterificarea zaharozei cu acizii graşi obţinuţi de la uleiul de in, se pot obţine uleiuri sicative excelente. Conform teoriei, timpul de uscare al unui ulei sicativ se scurtează paralel cu creşterea numărului radicalilor de acizi graşi nesaturaţi în moleculă. Din acest motiv tetraesterul pentaeritritei cu acizi graşi nesaturaţi, este un ulei sicativ care se usucă rapid. In mod teoretic zahărul cu 8 grupe hidroxilice poate să fie esterificat cu 8 radicali de acizi graşi nesaturaţi. In mod practic s-au putut obţine esteri care conţin mai mult de 6 radicali de acizi graşi în molecula zahărului.

Prin aminoliza reductivă, prin hidrogenarea zahărului în prezenţa amoniacului, folosind nichel drept catalizator, s-a obţinut 2—metilpiperazină. Aceasta formează cu acizi bibazici o masă plastică transparentă şi rezistentă, care se pare că poate fi folosită la fabricarea fibrelor sintetice.

012—2—129

IZOLAREA COMPUŞILOR DE ANTRACEN DIN PETROL Dintr-un ţiţei de Kuweit au fost izolaţi, prin distilare fracţionată, extracţia distilatelor cu acetonă apoasă şi separarea cu compuşi de aducţie maleinici, solubili în alcali, următorii derivaţi antracenici: 2,6 — dimetil — antracen (p. f. 355 ...357,5°C) 2,7 dimetilantracen (p. f. 357,5...360°C), 2, 3, 6, — trimetilantracen (p. f. 365...367,5°C), 1, 3, 5, 7 — tetrametilantracen (p.f. 380. . . 382,5°C), 1, 3, 6, 7— tetrametilantracen (p.f. 385...387,5°C). 2, 3, 6, 7 — tetrametilantracen (p. f. 385...3875°C). S-au mai găsit şi alţi compuşi antracenici, care nu au putut fi identificaţi pînă în prezent.

012—2—130

UN NOU REACTIV DE NITRARE Din pentoxid de azot, acid fluorhidric şi trifluorură de bor, sau din fluorura de nitril şi trifluorură de bor a fost obţinut un nou compus, borfluorură de nitril : $NO_2^+BF_4^-$, care poate fi întrebuinţat cu rezultate bune la nitrarea hidrocarburilor aromatice şi alifatice. Reacţia are loc conform ecuaţiei :

$$RH + NO_2^+ BF_4^- \rightarrow RNO_2 + HF + BF_3$$

Borfluorura de nitril conţine cationul liber NO_2^+.

012—2—131

FOLOSIREA TETRANITROMETANULUI DREPT AGENT DE OXIDARE Tetranitrometanul poate fi folosit, din cauza conţinutului ridicat în oxigen, precum şi din cauza densităţii mari, drept oxidant pentru propulsarea rachetelor. Cu toate că puterea de oxidare a tetranitrometanului este inferioară celei a oxigenului lichid, în amestec cu hidrocarburi, raza de acţiune a rachetelor propulsate cu ajutorul tetranitrometanului este cu cca 20 % mai mare decît la folosirea oxigenului, tocmai din cauza densităţii mari. Punctul de topire ridicat al tetranitrometanului (13,8°C) poate fi micşorat printr-un adaos de tetroxid de azot.

012—2—132

O NOUĂ METODĂ DE PREPARARE A ALDEHIDELOR DIN NITRILI Pentru transformarea nitrililor în aldehide se pot întrebuinţa cu succes compuşii complecşi ai hidrurei de sodiu cu alcoolaţi de aluminiu. Astfel compusul $NaHAl(OC_2H_5)_3$, obţinut din etilat de aluminiu şi hidrură de sodiu în soluţie de tetrahidrofuran, poate fi folosit imediat la reducerea nitrililor. Aldehidele se obţin după descompunerea amestecului de reacţie cu apă acidulată. Se lucrează la temperatura camerei, durata reacţiei este de 1—2 ore. Aldehidele pot fi izolate apoi din amestecul de reacţie, fie prin extracţie cu un solvent organic, fie prin antrenare cu vapori de apă, fie prin intermediul compusului bisulfitic al aldehidei. Această reacţie este adecvată atît pentru reducerea nitrililor aromatici, cît şi a celor heterociclici. Intre altele au fost obţinute următoarele aldehide : benzaldehidă din bezonitril, cu un randament de 92 %, *o* —toluil aldehidă din *o* — toluil nitril (randament 88 %) α — naftaldehidă din α — naftonitril (randament 87 %) 4 — metilantracen aldehidă — 1 din 1 — cian—4—metil antracenă (randament 80 %), tereftal dialdehidă din tereftalo—dinitril (randament 70 %), 3 — piridinaldehidă din 3— cianpiridină (randament 83 %).

Se pot reduce, de asemenea, amidele acizilor organici cu ajutorul compusului complex de mai sus, însă consumul de agent de reducere este mai mare în acest caz, din cauza descompunerii acestuia în urma prezenţei hidrogenului acid în grupa amidică.

La reducerea nitrililor alifatici se obţin randamente nesatisfăcătoare.

012—2—133

FLUORURAREA DIRECTĂ A HIDROCARBURILOR LICHIDE ŞI A DERIVAŢILOR LOR. Fluorurarea directă a hidrocarburilor lichide şi a derivaţilor lor, cu împrăştierea căldurii de reacţie, fără utilizarea unui solvent inert sau a unei suprafeţe metalice, se poate realiza prin barbotarea unui amestec de N_2 şi F_2 (4 :1) răcit în prealabil (CO_2 solid/acetonă) prin substanţa ce urmează a fi fluorurată şi care se află într-un vas de pirex. Substanţele reactante sînt răcite cu CO_2 solid/acetonă şi iluminate cu raze vizibile şi ultraviolete şi amestecate puternic.

Gazele rezultate sînt trecute peste NaF şi produsele de reacţie sînt condensate într-un vas de captare din Cu, răcit cu CO_2 solid.

Prin această metodă se fluorurează cu succes hidrocarburile alifatice, fluoroanhidridele acizilor carboxilici şi cetone.

n — Hexanul dă un amestec de monofluoruri (de preferinţă izomerul 2).

Din fluorură de propionil se obţine β — fluor propionilfluorură.

Metiletilcetona se transformă prin fluorurare în metil — β fluoretilcetonă.

Iluminarea măreşte gradul de utilizare a F_2.

25 ml de *n*—hexan se tratează cu F_2 (1,4 moli la 1 mol de *n*—hexan) cu cadenţa de 1,05 g/oră : *a*) la întuneric, *b*) sub iradiere cu două lămpi cu 2 becuri de cîte 100 volţi ; *c*) sub iradiere cu un bec în ultraviolet de 300 volţi, cu formare (ml. produs, d_{20}, % F în produs) : *a*) 21,5, 0,856, 18,6 ; *b*) 22,0, 0,880, 21,2 ; *c*) 18,5, 0,910, 22,8.

012—2—134

PROCEDEU DE OBŢINERE A SULFONATELOR PURE Sulfoacizii obţinuţi prin sulfonarea alcoolilor, a compuşilor aromatici şi alchilaromatici cu acid sulfuric, sînt eliberaţi de excesul de acid sulfuric prin spălare cu acid clorhidric soluţie.

In acest scop, produsul sulfonat este spălat în contracurent cu soluţii apoase de HCl, într-o coloană verticală cu umplutură încălzită pe din afară.

Sulfoacizii eliberaţi de H_2SO_4 la ieşirea lor din coloană, la partea superioară a acesteia, sînt colectaţi într-un vas de decantare, unde se separă restul de soluţie de HCl, apoi sulfoacizii sînt neutralizaţi.

Spălarea se efectuează cu HCl de cel puţin 20 %; temperatura în coloană (20—80 %) depinde de greutatea molară a sulfoacizilor şi de viscozitatea lor, care trebuie să asigure deplasarea uşoară a lichidelor în contracurent.

Neutralizarea unor asemenea sulfoacizi duce la obţinerea unor sulfonate pure, libere de săruri anorganice. In acest fel se obţine un alchilarilsulfonat (C_{12}) de 99,7 % (substanţă de spălare).

012—2—135

SINTEZA PIRIDINELOR Se descrie un procedeu catalitic de obţinere a piridinei şi picolinelor din CH_2O, CH_3CHO şi NH_3, pe catalizator din $SiO_2—Al_2O_3$ extraporos.

Pentru micşorarea cantităţii de gudroane, aldehidele s-au introdus cu o viteză corespunzătoare vitezei reacţiei lor cu NH_3.

Inainte de introducerea în zona de reacţie, substanţele iniţiale erau preîncălzite pînă la temperatura reacţiei.

CH_2O şi CH_3CHO erau introduse în cantităţi stoechiometrice, NH_3 — într-un exces (319 %). Temperatura de reacţie se menţinea la 360°.

Viteza totală de introducere a substanţelor reactante: 1, 18 g/h pe 1 g de catalizator.

Randamentul optim de piridină şi de picoline era de 48,6 %.

Este prezentată o schemă şi sînt indicate date termodinamice şi cinetice necesare pentru proiectare.

012—2—136

PROCEDEU DE OBŢINERE A TETRACLORURII DE CARBON PRECUM ŞI A PERCLORETILENEI CCl_4 şi percloretilena se obţin prin arderea CH_4 cu un exces de Cl_2 cu formare de flacără, după care hidrocarburile clorurate formate sînt separate, iar excesul de Cl_2 în gazele cozi fără a separa HCl pe care îl conţin, este utilizat pentru a mai reacţiona cu CH_4. Pentru formare de CCl_4 este necesar un mare exces de Cl_2 şi răcirea directă a gazelor reactante, sau un mai mic exces de Cl_2 fără răcirea rapidă a gazelor reactante.

6,5 m³/h Cl_2 se amestecă în duză cu 1 m³/h CH_4 şi se arde cu formare de flacără cu viteza de 30 m/s într-un tub metalic cilindric, răcit la exterior cu apă; gazele rezultate sînt răcite şi se obţine un amestec format din 82 % CCl_4, 16 % percloretilenă şi 2 % amestec de hexacloretan şi hidrocarburi clorurate cu temperatură de fierbere înaltă. Gazele cozi conţin ~ 2,5 m³ Cl_2 şi 4 m³ HCl gazos. Pentru arderea lor, ele se amestecă în duză cu 0,4 m³/h CH_4 şi se ard după cum s-a arătat mai sus, cu o viteză de 20 m/s. Prin condensarea gazelor rezultate se obţine un amestec constînd din 88 % CCl_4, 10 % percloretilenă şi 20 % hexacloretan şi hidrocarburi clorurate superioare. HCl gazos conţinut în gazele cozi este separat prin metoda cunoscută.

6 m³/h Cl_2 se amestecă într-o duză cu 1 m³/h CH_4 şi este ars într-un tub metalic cilindric, a cărui suprafaţă interioară este acoperită cu ceramică, iar interiorul este umplut cu piatră ponce. Prin răcirea gazelor evacuate se obţine un amestec constînd din 67 % percloretilenă, 30 % CCl_4 şi 3 % amestec de hexacloretan şi hidrocarburi clorurate superioare. Gazele cozi care conţin ~ 2,5 m³ Cl_2 şi 4 m³ HCl gazos, sînt arse din nou cu 0,5 m³/h CH_4 cu viteza de ~ 20 m/s. Prin condensarea acestor gaze se obţine un amestec constînd din 56 % percloretilenă, 41 % CCl_4 şi 3 % amestec de hexacloretan şi hidrocarburi clorurate superioare.

012—2—137

O METODĂ NOUĂ PENTRU BROMURAREA ACIZILOR CARBOXILICI IN POZIŢIA — ALFA. Bromurarea acizilor organici în poziţia alfa se face în prezenţa acidului polifosforic sau a clorurii de aluminiu.

De exemplu:

1,6 g de acid acetic, 10 ml de acid polifosforic şi 1 ml de H_2O se încălzesc 45 de minute, agitînd pînă la obţinerea unui amestec omogen, apoi se adaugă treptat, timp de o oră, la 80 ... 100° 18,7 g de brom; după introducerea bromului se mai agită 2 ore, apoi se distilă obţinîndu-se 67,6 % de $BrCH_2COOH$. 22,17 g de anhidridă acetică 5 ml de CCl_4 se tratează cu 0,5 ml brom anhidru şi 0,200 g de $AlCl_3$; apoi se mai adaugă 0,1 ml de brom şi se lasă pînă a doua zi; se repetă apoi tratarea cu brom pînă ce culoarea bromului nu mai dispare; se filtrează prin vată de sticlă; se distilă în vid pentru îndepărtarea excesului de brom şi de CCl_4, reziduul obţinut se distilă obţinîndu-se 3,19 grame ($BrCH_2CO)O$, care prin încălzire cu apă se transformă în Br. CH_2 COOH.

Analog se prepară şi bromderivaţii acizilor carboxilici cu formula generală R—CHBr—COOH.

012—2—138

COLORANŢI ALIMENTARI RETRAŞI DIN CIRCULAŢIE Coloranţii oranj I (sarea de sodiu a 4—*p*—sulfofenilazo — 1 — naftolului), oranj II. (1—*o*—tolilazo—2—naftol) şi roşu 32 (1—xililazo—2—naftol) au fost retraşi de pe lista coloranţilor autorizaţi pentru produse alimentare în S.U.A. Ei pot fi întrebuinţaţi însă mai departe pentru produse farmaceutice, pentru uz extern şi pentru preparate cosmetice. Cauza retragerii acestor coloranţi a fost faptul că, cu toate că ei sînt inofensivi în cantităţi uzuale în colorarea produselor alimentare, cantităţi mai mari au avut efecte toxice.

Pe cînd oranj I poate fi uşor înlocuit cu alţi coloranţi care figurează pe lista coloranţilor alimentari autorizaţi, înlocuirea celorlalţi doi coloranţi va fi foarte dificilă.

012—2—139

OBŢINEREA FLUORURILOR DE ALCHIL DIN ALCOOLII RESPECTIVI Fluoruri de alchil se pot obţine din alcoolii respectivi printr-un procedeu în trei etape şi anume: alcoolul se transformă cu fosgen în esterul cloroformic, care dă cu fluorură de taliu esterul fluoroformic. Acesta din urmă dă la încălzire cu piridină la 70...100°C, sub degajare de bioxid de carbon, fluorura de alchil, liberă de olefine. Această metodă poate fi aplicată pentru alcooli primari şi secundari, precum şi pentru ciclohexanol.

012—2—140

OBŢINEREA ALCOOLULUI ETILIC DIN OXID DE CARBON ŞI HIDROGEN S-a putut dovedi că metanolul se transformă cu gaz de sinteză la 200°C şi la presiune de 200 — 250 at, în prezenţa unui catalizator de cobalt, cu un randament de 70 . . 80°C în alcool etilic şi acid acetic. In acest scop trebuie să se lucreze în faza lichidă, gazul de sinteză trebuie să fie bogat în oxid de carbon (60—80 % CO, 20—40 % H_2) şi se întrebuinţează drept promotor iod, sau un compus iodat, ca de exemplu iodură de metil.

Se obţin alcool etilic şi acid acetic în cantităţi aproximativ egale, pe lîngă produsele secundare, ca aldehidă acetică şi alcooli superiori, care se formează mai ales prin condensarea şi reducerea ulterioară a acetaldehidei. Acidul acetic este prezent în cea mai mare parte, sub formă de ester.

Dacă se lucrează în soluţie apoasă la 230...280°C cu oxid de carbon pur în prezenţa unor cantităţi mari de iod, se obţine aproape exclusiv acid acetic, sub forma unei soluţii apoase de 30 %, care conţine, drept impurităţi, metanol, acetat de metil, sare de cobalt şi iod.

La sinteza alcoolului etilic s-a întrebuinţat o aparatură din oţel crom — nichel 18—8. La metoda de obţinere exclusivă a acidului acetic nu s-a putut lucra bine în această aparatură din cauza coroziunii foarte pronunţate.

Catalizatorul de cobalt (acetat de cobalt) activează după aparenţă sub forma unui compus complex carbonilic, probabil ca anionul tetracarbonilic $[Co(CO)_4^-$.

Drept materie primă s-a întrebuinţat un metanol tehnic, cu cca 0,2 % apă şi urme de formaldehidă.

Este important că reacţia nu are loc decît în faza lichidă, aşa cum este cazul şi la sinteza oxo.

012—2—141

Chimie Analitică

DETERMINAREA AZOTULUI ŞI A FOSFORULUI ÎN MATERIILE VEGETALE Aceste două determinări pot fi făcute cîntărind o singură probă în modul următor: la 0,5—1 g substanţă de analizat de exemplu făină de grîu, se adaugă 5—10 ml acid sulfuric concentrat şi apoi, cu precauţie, 1—2 ml perhidrol. Are loc o reacţie violentă şi substanţa se dizolvă decolorîndu-se. După aceea se începe cu încălzirea, care durează numai 2—2 1/2 ore, în loc de 8 ore. Intretimp se mai adaugă odată sau de două ori cîte 1—2 picături de perhidrol, pentru decolorarea masei de reacţie. După terminarea reacţiei se diluează şi se determină azotul micro — sau semimicroananlitic, iar fosforul colorimetric. Rezultatele sînt exacte şi corespund întocmai cu cele obţinute prin metoda în care se face cîte o probă separată pentru determinarea azotului şi a fosforului.

012—3—050

O NOUĂ METODĂ DE DETERMINARE A CETOHEXOZELOR IN PREZENŢA ALDOHEXOZELOR Cetozele, pentozele şi metilpentozele dau o coloraţie albastră—verzuie cu o soluţie de 0,02 % antron în acid sulfuric 70 %. In prezenţa unor cantităţi mai mici de pentoze, aldohexoze şi metilpentoze, această reacţie poate servi la determinarea colorîmetrică a cetohexozelor şi a derivaţilor acestora.

012—3—051

DETERMINAREA BIOXIDULUI DE CARBON IN APĂ PRIN MĂSURAREA CONDUCTIBILITĂŢII ELECTRICE Metodele de determinare folosite actualmente sînt foarte exacte, însă greoaie.

Pentru analize curente, s-a elaborat o nouă metodă prin care bioxidul de carbon este absorbit în hidroxid de bariu conform reacţiei:

$$CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3 + H_2O$$

Carbonatul de bariu se precipită, iar conductibilitatea electrică a soluţiei descreşte. Această descreştere este proporţională cu cantitatea absorbită de bioxid de carbon. Metoda este rapidă şi exactă. Prin modificarea acestei metode, se poate determina în ape, carbonul de provenienţă organică, prin oxidarea carbonului la fierbere, cu acid cromic. Determinarea are următoarele faze:

1. Eliminarea CO_2, prin fierbere în mediu acid.
2. Absorbţia CO_2 în soluţie de $Ba(OH)_2$ şi
3. Măsurarea conductibilităţii electrice.

Diferenţa de 1 μS (micro Siemens) corespunde unei cantităţi de 0,0756 mg CO_2.

012—3—062

DETERMINAREA NITRAŢILOR IN PREZENŢA UREEI SAU A SĂRURILOR DE AMONIU Nitratul se reduce în soluţie acidă cu sulfat feros. Fierul se oxidează la stare trivalentă, iar acidul nitric se reduce la oxid de azot. După terminarea reacţiei sarea de fier bivalentă se retitrează cu permanganat de potasiu. Greşeala analitică este mai puţin de 1 %.

012—3—053

DETERMINAREA CARBONULUI, HIDROGENULUI ŞI A AZOTULUI INTRO-O SINGURĂ PROBĂ. Substanţa organică se arde într-un aparat sub un vid de 0,01 Torr, formîndu-se exclusiv bioxid de carbon, apă, şi azot. Bioxidul de carbon şi apa se condensează prin răcire, iar azotul se măsoară volumetric. Apoi se măsoară în mod similar bioxidul de carbon şi apa. O analiză durează 1/2 oră. Din cele trei valori manometrice, obţinute dintr-o singură probă, se poate determina direct proporţia C :H :O.

012—3—054

DETERMINAREA CONCOMITENTĂ A PENICILINEI ŞI A ACIDULUI PENICILIC IN SOLUŢII FERMENTATE Determinarea se bazează pe faptul că acidul penicilic care se formează din penicilină, prin acţiunea penicilazei sau a unui alcali reduce la temperatra camerii (22 . . . 28°C) acidul arsen—molibdic în prezenţa urmelor de clorură mercurică. Se formează albastrul de molibden în cantităţi proporţionale cu acidul penicilic. Coloraţia albastrului de molibden se măsoară la 660 m μ.

Penicilina se poate extrage din lichidul de analizat la un $pH = 5,5$ sau sub acest pH, cu metilizobutilcetonă într-o singură operaţie, în proporţie de 93 % dacă lichidul este saturat cu sulfat de amoniu în proporţie de 80 %. Acidul penicilic rămîne la $pH = 5$, în faza apoasă, în proporţie de 97 %. Pentru determinarea acestuia, pH—ul se micşorează sub 3,0 şi se extrage cu un randament de 93 %.

Urme de impurităţi care deranjează analiza se determină ca probă oarbă, după ce acidul penicilic a fost distrus prin încălzire pe baia de apă, timp de 5 minute într-o soluţie de acid sulfuric 0,1 *n*.

012—3—055

DETERMINAREA COLORIMETRICĂ A PEROXIZILOR ORGANICI S-a elaborat o metodă colorimetrică pentru determinarea peroxizilor organici, bazată pe reacţia cu iodura de potasiu şi măsurarea coloraţiei iodului pus în libertate. Legea lui Lambert—Beer este valabilă pentru soluţii avînd concentraţii de 0—0,00003 molare în peroxid de benzoil. Curba de etalonare se face cu ajutorul a 4 ml din soluţia de peroxid de benzoil în metanol absolut, eliberat de aer prin barbotare cu un curent de azot. Concentraţia soluţiilor creşte de la 0 pînă la 0,00003 molară. Soluţiile se amestecă în eprubete sau cuvete cu 4 ml amestec din cloroform—acid acetic 1 :2 şi apoi imediat cu o soluţie metanolică de iodură de potasiu. Amestecul de reacţie se pune pe o baie de apă timp de 15 minute, la 37°C. După răcire se măsoară în comparaţie cu o probă oarbă, cu filtru verde, la 500—570 mμ.

012—3—056

O NOUĂ REACŢIE SPECIFICĂ PENTRU CUPRUL BIVALENT 5,7 — dioxi—4—metil cumarina dă o coloraţie roşie intensă cu soluţii amoniacale de ioni de Cu^{2+}. Reactivul a fost sintetizat din ester aceto—acetic şi fluoroglicină. Compusul roşu al cuprului se formează mai uşor în prezenţa unei cantităţi mici de apă oxigenată şi poate fi extras după acidulare cu un solvent organic. Reacţia este specifică ionilor de Cu^{2+} dacă hidroxizii insolubili în amoniac au fost eliminaţi în prealabil. Ionii CN^-, CNS^-, $Fe(CN)_6^{4-}$ şi J^- şi oxiacizii organici nu deranjează reacţia dacă s-a adăugat H_2O_2.

012—3—057

DETERMINAREA PROGESTERONULUI ŞI A TESTOSTERONULUI-PROPIONAT DE SODIU IN SOLUŢII ULEIOASE Uleiul (cel mult 0,1 ml) se dizolvă în etanol absolut (cel mult 100 cm^3). Cantitatea de soluţie corespunzătoare la 50 γ se evaporă la sec în chiuvetă. Se adaugă 4 cm^3 de reactiv cu acid izonicotinic (500 mg de acid izonicotinic dizolvat într-un litru etanol absolut, care conţine 0,025 cm^3 HCl concentrat) se agită pînă se dizolvă şi se lasă o oră în repaos. Se examinează la 38°. Concomitent se face şi experienţa cu produsul standard şi o probă oarbă.

012—3—058

DETERMINAREA COLORIMETRICĂ A ADRENALINEI ŞI A NORADRENALINEI Adrenalina şi noradrenalina pot fi determinate în amestecuri cu simpatol şi efedrină, prin următoarea metodă:

Amestecul se tratează cu $NaNO_2$ în soluţie acidă şi apoi se alcalinizează. Adrenalina şi noradrenalia dau o coloraţie roşie stabilă. Mecanismul reacţiei nu este încă bine cunoscut. Simpatolul şi efedrina nu reacţionează. Coloraţia obţinută se

examinează cu un colorimetru. Această reacţie este mai specifică decît altele folosite pentru dozarea adrenalinei, putînd fi utilizată şi pentru dozarea altor derivaţi de 2—pirocatechină. Prin această metodă se pot doza soluţiile pînă la diluţii de 0,5 γ de adrenalină într-un ml.

012—3—059

DETERMINAREA FOSFORULUI IN FOSFAŢI ORGANICI Pentru determincrea fosforului în fosfaţi organici puţin volatili, distrugerea substanţei organice poate fi realizată fie prin încălzire la 215. . . 230°C cu acid percloric 70% şi acid azotic concentrat, fie prin calcinare cu amestecul Eschka.

Fosforul poate fi determinat în soluţie perclorică pe cale argentometrică, în prezenţa glicocolului. La procedeul uscat, este de preferat determinarea fosforului sub formă de fosfat de magneziu şi amoniu.

012—3—060

IDENTIFICAREA CANTITĂŢILOR MINIME DE SULF ELEMENTAR Sulful elementar se reduce cu benzoină într-un microtub la 150°C. Se dezvoltă hidrogen sulfurat, care formează o pată neagră pe hîrtie de acetat de plumb, aşezată pe orificiul tubului. Se poate detecta cu ajutorul acestei metode încă o cantitate de 0,5 γ sulf. Selenul eventual prezent nu deranjează reacţia.

012—3—061

IDENTIFICAREA TITANULUI CU MORINA Titanul tetravalent formează un compus complex de culoare roşie-brună cu morină care poate servi la identificarea acestuia. Reacţia este deranjată de prezenţa fierului trivalent, zirconiul şi toriul tetravalent, molibdenul şi wolframul hexavalent precum şi staniul bi- şi tetravalent, care trebuie să fie eliminate în prealabil.

In vederea identificării se adaugă unui mililitru dintr-o soluţie clorhidrică de titan tetravalent 0,1 *n*, 2—3 picături de acid clorhidric *n* şi 0,2 ml soluţie alcoolică de morină 0,5%. Se prepară concomitent o probă oarbă cu apă distilată. Prezenţa titanului se poate identifica prin formarea coloraţiei galben-portocalie pînă la brun-roşie. Limita de identificare este 0,1 γ titan.

012—3—062

DETERMINAREA AMINELOR ALIFATICE Aminele alifatice inferioare pot fi determinate cu ajutorul clor— 2,4 — dinitrobenzenului, care formează cu acestea *N*-alchil dinitroanilide colorate intens galben, avînd un maxim de absorbţie la 358mμ.

Soluţia de analizat se alcalinizează şi se distilă prin antrenare cu abur într-un aparat micro-Kjeldahl. Distilatul se colectează în cîţiva mililitri propanol, se completează cu propanol pînă la 10 ml, se adaugă 5 ml soluţie 0,1% clor-2,4-dinitrobenzen în propanol (păstrat în întuneric). Amestecul de reacţie rămîne în repaos timp de 15 minute într-o sticlă închisă, apoi se încălzeşte 30 minute la 85°C şi 30 minute la 100°C. Se prepară în mod similar o soluţie etalon şi o serie de soluţii standard. Proba şi soluţiile standard se măsoară cu spectrofotometrul faţă de soluţia etalon, la 358 şi 450 mμ. Se pot determina cu ajutorul acestei metode 50—200 γ azot-aminic. Amoniacul nu dă nici un fel de coloraţie.

012—3—063

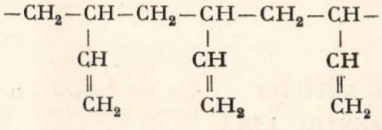
O REACŢIE SELECTIVĂ PENTRU IONUL NITRAT Metoda de identificare a ionului nitrat cu difenilamină şi acid sulfuric prin analiza cu picături devine selectivă dacă agenţii de oxidare prezenţi sînt reduşi în prealabil cu ajutorul sulfitului de sodiu. Nitratul rămîne neschimbat dacă lipsesc ioni de nitrit. Dacă sînt prezenţi concomitent şi ioni de nitrit, aceştia trebuie să fie în prealabil distruşi cu ajutorul azidului de sodiu, executînd apoi reducere cu sulfit de sodiu. Reacţia este sensibilă pînă la 0,5 γ NO_3^- într-o picătură. Limita de diluţie este de 1 : 100 000.

0,5 γ ioni de nitrat au fost identificaţi ireproşabil încă în prezenţă de 500 γ ioni de nitrit, clorat, bromat, cianură ferică, cromat, permanganat, vanadat, molibdat, wolframat, ioni de fier trivalent, ioni de ceriu tetravalent şi apă oxigenată.

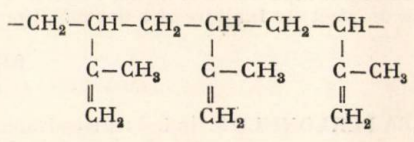
012—3—064

Macromolecule

POLIMERIZAREA BUTADIENEI ŞI A IZOPRENULUI IN POZIŢIA 1,2 RESPECTIV 3, 4. Cu ajutorul catalizatorului-preparat din esterii acidului titanic şi trialchilaţilor de aluminiu, s-a putut obţine din butadienă o poli-1,2-butadienă, avînd următoarea structură chimică :



In mod analog s-a obţinut din izopren o poli—3,4—izoprenă avînd formula structurală :



Structura chimică a acestor polimeri a fost determinată foarte exact cu ajutorul analizei în infraroşu. La polimerizarea butadienei, obţinerea configuraţiei 1,2 depinde şi de temperatură ; astfel la polimerizare la 50°C sau peste 50°C, se formează şi poli — 1,4 — butadienă.

Catalizatorul se obţine prin dizolvarea trialchilaluminiului într-o hidrocarbură volatilă, ca de exemplu pentan şi apoi se adaugă prin picurare esterul acidului titanic. Se formează o soluţie intens colorată în portocaliu, în care se introduce apoi butadiena. După un timp de 1—2 ore, soluţia devine foarte vîscoasă. Rezultă un polimer de culoare albă, avînd caracteristicile unui cauciuc care este foarte auto-oxidabil.

012—4—039

UN NOU DERIVAT AL CELULOZEI Tiouretan-celuloza a fost sintetizată prin adăugarea la o soluţie de viscoză (cu un conţinut de 2,5 % celuloză) a unei soluţii de sulfat de zinc. Se formează sub formă de precipitat celuloză xantat de zinc. Precipitatul se spală pentru eliminarea impurităţilor solubile, şi apoi se tratează cu o amină, ca de exemplu anilină. Se crede că celuloza-xantat de zinc se hidrolizează în prezenţa apei cu amina, formîndu-se acidul xanto-celulozic liber, care reacţionează imediat cu formare de tiouretan. Tiouretan-celuloza este un produs alb fibros, solubil în soluţii diluate de hidroxid de sodiu. Prin filare, dintr-o soluţie de 8,5% conţinînd 2% hidroxid de sodiu, introdusă într-o baie de sulfat de amoniu 30%, la 5...10°C, s-au obţinut fibre tiouretanice. Stabilitatea termică a acestor fibre a fost mai redusă decît aceea a viscozei sau a acetilcelulozei, dar a fost tot atît de bună ca şi a lînei. Rezistenţa la acizi este foarte bună, dar la alcali este nesatisfăcătoare. Agenţii de oxidare şi razele ultraviolete deteriorează proprietăţile fizice. Fibrele celuloză-tiouretanice se umflă slab în apă şi au o densitate mai mică decît fibrele din celuloză regenerată. Din punct de vedere al proprietăţilor mecanice, aceste fibre seamănă cu acetil-celuloza şi se comportă similar cu lîna la vopsit.

012—4—040

OBȚINEREA BUMBACULUI PARȚIAL CIANETILAT Fibra de bumbac impregnată cu o soluție de sodă caustică pînă la o creștere a greutății cu 100 %, poate fi cianetilată cu ajutorul nitrilului acrilic. Gradul de cianetilare depinde de temperatură și timpul de reacție, precum și de concentrația sodei caustice și nitrilului acrilic. Natura solventului utilizat influențează, de asemenea, reacția. Variînd concentrația sodei caustice între 2—30 %, timpul de reacție între 10 și 180 minute și temperatura între 0...70°C, se poate obține un grad de cianetilare, care variază între 0,15 și 2, fără a schimba natura fibrilară a bumbacului. Rezistența la tracțiune se micșorează cu maximum 20 %. După terminarea reacției, nitrilul acrilic în exces se recuperează după acidularea mediului de reacție, prin distilare.

012—4—041

ÎMBUNĂTĂȚIREA PIEILOR TĂBĂCITE VEGETAL Rezistența la uzură a pieilor tăbăcite vegetal crește cu aproximativ 50 % dacă acestea au fost impregnate cu o emulsie sau suspensie de poliizobutilenă.

012—4—042

TRATAMENT ANTICONTRACTANT PENTRU LÎNĂ Un nou procedeu pentru obținerea lînei care nu intră la spălat a fost elaborat recent de Institutul de cercetări de lînă, din Anglia ; metoda este ieftină și constă din tratarea lînei cu acid peracetic și hipoclorit de sodiu. Prin acest tratament se obține și un efect de înălbire și o îmbunătățire a tușeului lînei.

012—4—043

FOLOSIREA PERLONULUI IN GALVANOTEHNICĂ In industria galvanotehnică se întrebuințează saci de perlon pentru învelirea anodului în vederea împiedicării impurificării băilor galvanice cu materialul anodului. Acești saci sînt confecționați dintr-un material de greutate mijlocie și sînt stabili pînă la 85°C, atît în băi slab acide, cît și în cele alcaline.

012—4—044

APRET PENTRU NEȘIFONABILIZARE Se obțin efecte de neșifonabilizare prin folosirea compușilor poliepoxilici care conțin mai mult de o grupă epoxilică într-o moleculă de substanță. De exemplu, se impregnează cu o soluție compusă din : 140 părți izopropanol, 420 părți apă, 20 părți acid citric și 100 părți eter glicidic al etilenglicolului cu un exces de 1,039 grupe epoxilice, o țesătură de bumbac pînă la mărirea greutății cu 65 %. Apoi se usucă timp de 15 minute la 60°C, se developează la 160°C timp de 5 minute, se spală, se clătește și se usucă.

012—4—045

ÎMBUNĂTĂȚIREA CALITĂȚII RĂȘINILOR EPOXILICE Pelicule de rășini epoxilice cu rezistențe mult îmbunătățite la căldură și la coroziune, cu constantă dielectrică mai ridicată, se obțin prin folosirea drept agent de întărire a unui amestec din dianhidrida acidului piromelitic și anhidridă maleică sau ftalică.

012—4—046

FOLOSIREA FUNINGINII LA STABILIZAREA MASELOR PLASTICE S-a dovedit că funinginea îmbunătățește nu numai proprietățile cauciucului, dar și a maselor plastice, ca de exemplu a polietilenei. Aceasta devine mai stabilă față de razele solare și la descompunere, iar rezistența mecanică devine mult mai bună. Se știe că funinginea conține pe lîngă radicali liberi. nuclee aromatice macromoleculare condensate. Nucleele condensate pot adiționa radicali liberi, care se formează prin descompunerea polimerilor înalți. Prin captarea radicalilor formați, se formează rețele spațiale, prin care se poate explica rezistența crescută a polietilenei, după iradiere.

012—4—047

Biochimie și medicamente

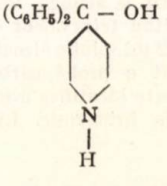
PREPARAREA PROCAINPENICILINEI Un procedeu pentru prepararea de cristale uniforme, fin divizate, de procainpenicilină, care include interacțiunea într-un sistem de solvent a unei forme de procaină aleasă din clasa constînd din procaină, clorhidrat de procaină, bromhidrat de procaină și acetat de procaină, cu o formă de penicilină aleasă din clasa constînd din penicilină, sărurile alcaline ale penicilinei, amonium penicilină și trietilamină penicilină, în prezența vibrațiior ultrasonice de intensități între 200 și 2 000 kilocicli per secundă.

012—4—053

UN NOU COMPUS DE TRANSMITERE A IMPULSURILOR NERVOASE Pe baza noilor cercetări, s-a constatat că pe lîngă acetilcholina și noradrenalina, și serotonina (5—oxitriptamina) are un rol în transmiterea impulsurilor nervoase. Pînă în prezent a fost cunoscut că serotonina are un efect de mărire a tensiunii sîngelui și este importantă pentru buna funcționare a creerului.

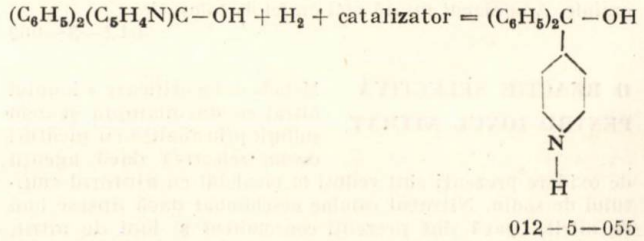
012—4—054

FRENQUEL



Frenquel [α — 4 —(*piperidil*)—*difenil carbinol* HCl] este un produs care se experimentează în ultima vreme în clinică și a dat rezultate bune în tratamentul neurasteniei cronice, avînd acțiune calmantă și eliminînd halucinații în schizofrenie ; nu provoacă fenomene de obișnuință, nu are acțiuni secundare ; nu se observă modificări patologice în organism ; cantitatea de globule roșii nu este influențată, concentrația hemoglobinei nu se schimbă, probele hepatice, pulsul, tensiunea și respirația rămîn normale.

Metoda de preparare. α —(4 — piperidil)—difenil carbinolul poate fi obținut plecînd de la benzofenonă, care prin condensare cu bromură de piridil magneziu dă difenil piridil carbinol (reacția Grignard) care apoi se hidrogenează în prezența catalizatorilor, obținîndu-se α—(4—piperidil)— difenil carbinol



012—5—055

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE

Ştiri din U.R.S.S.

O serie de cercetători sovietici printre care se numără şi M.M. Kononova, L. A. Hristeava şi alţii, au demonstrat prin lucrările efectuate în ultimii ani că unele substanţe organice din şisturile bituminoase, deşeurile provenite din industria petrolului, precum şi acizii humici, stimulează puternic creşterea şi dezvoltarea plantelor şi microorganismelor din sol. Efectul substanţelor organice extrase din petrol a fost încercat în soluţii de 0,004 %—0,0004 % pe grîu de toamnă, ceapă, mazăre şi bumbac. La grîul de toamnă efectul stimulator se manifestă în creşterea cu 23—32 % a volumului rădăcinilor şi cu 26—49 % a lungimii acestora faţă de proba martor. Un efect asemănător a fost constatat şi la celelalte plante experimentate.

Cercetătorii sovietici au extins cercetarea lor şi asupra acţiunii produselor extrase din petrol pentru stimularea microorganismelor din sol. Experienţele făcute cu soluţii de humbrină în concentraţie de 0,0001—0,0003 % asupra unor turte de pămînt sterilizate şi apoi infectate cu Azotobacter chroococcum au arătat un puternic efect stimulator asupra acestui microorgansim care deţine un rol hotărîtor în fixarea azotului atmosferic. Doze de humbrină mai mari (0,01 %) au dovedit însă o acţiune inhibitoare.

* * *

Zăcăminte de gaze naturale în Austria

Recent s-au descoperit în Austria zăcăminte importante de gaze naturale. In împrejurimile localităţii Zwensdorf s-a identificat un zăcămînt de gaze naturale evaluat la 14 miliarde metri cubi iar în alte regiuni s-au descoperit de asemeni zăcăminte de gaze. Rezervele de gaze naturale estimate pînă acum sînt de 20 miliarde de metri cubi iar cele de petrol de 58 milioane de tone. Majoritatea zăcămintelor de petrol se găsesc în bazinul vienez.

* * *

O nouă uzină de sodă

In Olanda se va construi o uzină de sodă cu o capacitate de producţie anuală de 150 000 t şi o electroliză cu o capacitate de producţie de 60 t clor pe zi. Pentru aceste instalaţii saramura va fi adusă pe o conductă de la 20 km, iar electroliza va folosi celule cu mercur tip Nora prevăzute cu noi dispozitive semiautomate pentru reglarea anozilor şi cu modificări în ceea ce priveşte circulaţia mercurului şi distribuirea curentului, faţă de tipurile actuale de celule.

Situaţia industriei chimice în Belgia

In anul 1955 numărul salariaţilor din industria chimică belgiană a atins 51 392 ceea ce reprezintă o creştere de 5 % faţă de anul anterior. Raportul dintre numărul muncitorilor şi al funcţionarilor în industria chimică este de 3 : 1. Dintre salariaţi, cei cu o calificare profesională mai înaltă sînt mult mai solicitaţi în detrimentul celorlalţi, creşterea procentuală a specialiştilor ocupaţi în industria chimică belgiană în 1955 în raport cu anul 1950 fiind următoarea :

doctori chimişti	16 %
ingineri chimişti	23 %
licenţiaţi în chimie	13 %
tehnicieni chimişti	28 %

Investiţiile efectuate în industria chimică din Belgia au atins în 1955, 1 350 milioane franci belgieni ceea ce reprezintă un surplus de 350 milioane franci faţă de anul anterior.

In ceea ce priveşte desfacerea producţiei de produse chimice, industria chimică belgiană nu are suficiente debuşeuri interne şi este silită să exporte în medie 55 % din producţia ei, iar pentru anumite sectoare chiar 90 %. Această situaţie constituie o excepţie faţă de celelalte ţări în care produsele chimice sînt consumate intern în cantităţi mult mai mari, procentajul destinat exportului fiind următorul :

S.U.A.	5,8 %
Anglia	19,4 %
R.F.G.	22,8 %
Franţa	22,0 %
Japonia	6 %
Italia	10,8 %
Canada	25,0 %
Elveţia	50,0 %
Olanda	45,0 %

In ceea ce priveşte importul de produse chimice în Belgia situaţia evoluează defavorabil; astfel în timp ce în 1948 exporturile belgiene de produse chimice reprezentau valoric 2,04 ori valoarea produselor chimice importate, acest indice a scăzut în 1955 la 1,72.

* * *

Investiţii în industria chimică britanică

Grupul ICI a cheltuit pentru programul de noui construcţii pentru anul 1955, 33 milioane lire faţă de 190 milioane lire investite în perioada 1945—1954, evaluarea investiţiilor totale ale acestui grup atingînd în 1955, 552 milioane lire. Datorită investiţiilor afectate în ultimii ani, valoarea produselor chimice exportate a crescut în ultimii ani de la 3,6 milioane lire la 71,1 milioane lire.

* * *

Creşterea producţiei de clor

Datorită multiplelor sale utilizări producţia de clor se află în continuă creştere în toată lumea. Numai în S.U.A. de pildă, producţia de clor a crescut de la 1.200.000 t/an în perioada 1942—1945 la 3 000 000 t în anul 1955 iar după evaluările ce se fac pentru anul 1965, producţia de clor va atinge 4 350 000 t.

O instalaţie de electroliză în curs de construcţie producînd zilnic 112 t Cl şi 125 t NaOH va funcţiona cu 124 celule cu mercur tip Mathieson. Costul acestei instalaţii este de 7,5 milioane dolari.

* * *

Creşterea producţiei de feroaliaje şi de carbid în Franţa

Două noui cuptoare de cîte 9.000 kW pentru producerea feroaliajelor prin procedeul Söderberg sînt în curs de construcţie la Uzina Maletra din Savoia. Prin punerea lor în funcţie la sfîrşitul acestui an, capacitatea de producţie a acestei uzine în carbid şi feroaliaje se va dubla.

* * *

Evoluţia producţiei de săpun şi detergenţi

După datele publicate de O.E.C.E., producţia europeană de săpun a fost în anul 1955 cu 1 % mai mică decît în anul 1954, în timp ce producţia de detergenţi de sinteză a crescut în 1955 cu 25 % faţă de anul 1954.

* * *

O nouă instalaţie de oxid de etilenă

In momentul de faţă în Anglia se află în curs de construcţie o nouă instalaţie de oxid de etilenă a cărei capacitate de producţie este de 25.000 t/an.

Instalaţia va intra în funcţiune în cursul anului 1958 iar producţia ei va fi utilizată în modul următor :

- 40 % pentru prepararea etilen-glicolului.
- 20 % pentru fabricarea solvenţilor necesari industriei lacurilor.
- 15 % pentru obţinerea detergenţilor lichizi.
- 25 % pentru celelalte scopuri.

* * *

Ştiri din India

— Recent s-a iniţiat construirea unei uzine de aluminiu cu o capacitate de producţie de 10.000 t/an. Noua unitate va fi amplasată în apropierea Uzinei hidroelectrice Hirakud în regiunea Orissa. Investiţiile necesare sînt estimate la 80 milioane rupii.

— O instalaţie pentru fabricarea polietilenei a cărui cost este apreciat la 30

milioane rupii va fi în scurt timp construită în India.

— La Bombay s-au pus bazele unui nou institut superior de tehnologie care va pregăti în cicluri de cîte 4 ani de studii, 300 studenţi anual. Pentru utilajele şi aparatura necesară acestui institut, U.R.S.S. a pus la dispoziţie un fond de 10 milioane rupii şi va trimite de asemenea 15 profesori pentru diverse discipline de specialitate. Pe de altă parte, un număr de 25 profesori indieni vor urma în U.R.S.S. cursuri de perfecţionare.

* * *

O nouă rafinărie de petrol în Turcia

La Izmir — Anatolia se va construi o nouă rafinărie de petrol; aceasta este prima instalaţie de acest gen în Turcia.

* * *

Creşterea producţiei de ţiţei în R.P.F. Jugoslavă

Producţia de ţiţei extrasă în R.P.F. Jugoslavă în anul 1955 a marcat o creştere de 19% faţă de anul anterior atingînd 257 205 t. De asemenea s-au extras 55,11 milioane m^3 de gaze naturale.

Cele trei principale rafinării de la Sisak, Slavonski Brod şi Rijeka au prelucrat anul trecut 773 380 t ţiţei ceea ce reprezintă o creştere de 16% faţă de anul 1954.

* * *

Evoluţia industriei chimice din Egipt

Producţia de acid sulfuric a crescut în mod simţitor abia în ultimii 10 ani trecînd de la 11000 t în 1945 la 57000 t în 1954: 75% din această producţie este consumată în fabricarea superfosfatului iar aproximativ 15% în industria fibrelor artificiale. Capacitatea actuală a instalaţiilor de acid sulfuric din Egipt este apreciată la 92000 t şi este cu totul necorespunzătoare consumului; numai în anul 1954 Egiptul a importat 200000 t acid sulfuric.

Producţia de acid clorhidric a atins 2267 t iar cea de sulfat de sodiu 1200 t. In anul 1954 s-au importat 56000 t acid clorhidric şi 150000 t sulfat de sodiu.

Extinderea fabricării vscozei a antrenat după sine o creştere a producţiei de sulfură de carbon care a atins în 1954 2000 t. Producţia de hidroxid de sodiu a scăzut în 1954 de la 2000 la 1600 t cu toate că importurile din acest produs au depăşit 500000 t.

* * *

O nouă uzină de amoniac

In toamna acestui an a intrat în funcţiune o nouă uzină de amoniac în Brazilia, cu o capacitate zilnică de 100 t NH_3.

Materiile prime utilizate sînt hidrocarburile gazoase provenite de la o rafinărie de petrol situată în imediata apropiere, aerul şi vaporii de apă.

Aerul atmosferic, după o purificare şi deshidratare prealabilă, este lichefiat apoi distilat fracţionat, obţinîndu-se oxigen gazos şi azot gazos. Gazele de rafinărie sînt arse parţial cu oxigen sub presiune (procedeul Texaco) în aşa mod încît rezultă un amestec de oxid de carbon şi hidrogen. Amestecul de gaze rezultat este trecut într-un convertizor, unde vaporii de apă reacţionează cu oxidul de carbon în prezenţa unui catalizator obţinîndu-se hidrogen şi bioxid de carbon. Acest amestec este spălat cu monoetanolamină care reţine cea mai mare parte din bioxidul de carbon existent şi apoi cu hidroxid de sodiu pentru a elimina urmele rămase.

Hidrogenul astfel obţinut este spălat cu azotul lichefiat care provine de la secţia de aer lichid, pentru a elimina ultimele urme de oxid de carbon, metan, oxigen, argon şi alte impurităţi. In final, amestecul de hidrogen şi azot este comprimat la 630 at şi transformat în amoniac într-un convertizor Casale în prezenţă de catalizator.

* * *

Industria răşinilor sintetice în Franţa

In tabela de mai jos se indică în tone producţia şi consumul de răşini sintetice pe anii 1954 şi 1955 precum şi capacitatea actuală de producţie:

Tipul răşinii	Producţia		Consum		Capacitate de producţie actuală
	1954	1955	1954	1955	
Răşini pe bază de celuloză	5 000	4 800	5 230	5 700	9 000
Policlorură de vinil . . .	24 000	32 200	21 820	30 702	38 000
Acetat de vinil	3 000	5 000	3 940	5 846	7 500
Poliacrilice	830	985	1 460	1 896	1 300
Poliamide	800	3 240	800	1 418	5 500
Polistiren	8 000	11 600	12 090	12 339	18 000
Polietilenă	1 800	3 990	5 500	6 780	8 000
Fenoplaste	12 480	14 500	13 820	17 200	20 000
Aminoplaste	9 400	10 550	12 130	14 500	15 000
Răşini solubile	7 800	7 700	8 400	10 800	20 000
Siliconi	150	180	300	180	500
Poliesteri	70	910	180	1 050	3 500

Din examinarea acestei tabele rezultă următoarele:

— Consumul mediu intern a crescut cca 27% între anii 1954 şi 1955 iar producţia într-un ritm proporţional (28%).

— Policlorura de vinil ocupă 33% din tonajul de fabricaţie şi 28% din tonajul de consum.

— In anul 1955, Franţa a importat cca. 22000 t răşini sintetice (în special polistiren, polietilenă, aminoplaste, acetat de polivinil, siliconi) şi a exportat peste 10000 t răşini sintetice brute în care policlorura de vinil ocupă un loc important; la această ultimă cifră nu au fost incluse exporturile de obiecte fabricate din mase platice şi care însemnează peste 1 000 tone.

— Capacitatea de producţie actuală este o oglindă a cerinţelor mereu crescînde pentru anumite tipuri de răşini (siliconi, polietilenă, policlorură de vinil, etc.) sau a inutilizării complete a instalaţiilor existente, cum este cazul pentru fenoplaste.

* * *

Tendinţe în petrochimie

Industria petrochimică din S.U.A. produce astăzi folosind ca materie primă ţiţeiul şi gazele naturale peste 3 000 de produse chimice diferite. Se apreciază că numărul sortimentelor obţinute de industria petrochimică va creşte cu aproximativ 400 pe an. Investiţiile afectate pînă acum în industria petrochimică ating 400 milioane de dolari şi se apreciază că pînă în 1960 ele se vor dubla. Capitalurile ce se vor investi în cursul anilor imediat următori în industria petrochimică reprezintă — aproximativ 60% din totalul investiţiilor afectate întregii industrii chimice iar tonajul total al produselor ce vor fi livrate de industria petrochimică în 1960 va reprezenta 33% din producţia chimică totală. In anul 1965 industria petrochimică va acoperi 50% din tonajul total livrat de industria chimică.

Producţia de fibre în Italia

In anul 1955 industria italiană a produs 138628 t fibre artificiale din care 130044 t viscoză, 5 549 t fibre de mătase acetat şi 3 035 t fibre pe bază de caseină. Producţia de fibre sintetice a atins în acelaşi an 5 560 t din care 4 770 t fibre poliamidice şi 784 t fibre polivinilice.

* * *

Cîteva aspecte în problema îngrăşămintelor chimice

Dintr-o statistică publicată de O.E.C.E. privind producţia, consumul şi preţul îngrăşămintelor chimice în Europa rezultă ca o constatare de ordin general, că în fiecare ţară, consumul de îngrăşăminte, elementul nutritiv preponderent, precum şi compusul sub care este folosit, depinde în principiu de bazele de materii prime şi de profilul industriei chimice din ţara respectivă, mai mult decît de necesităţile absolute legate de sol şi de climat, Astfel Germania, destul de săracă în fosfaţi naturali, este o mare producătoare de azot, în timp ce Franţa, dispunînd

de cantităţi mari de fosfaţi este o mare producătoare şi totodată consumatoare de îngrăşăminte fosfatice.

Un alt factor care determină consumul de îngrăşăminte chimice este densitatea populaţiei. Astfel Belgia în care densitatea populaţiei este de 288 locuitori/km² are un consum de îngrăşăminte chimice mult mai mare decît Franţa cu o densitate de 78 locuitori/km², aşa cum rezultă din tabela de mai jos în care se indică consumul în elemente nutritive în kilograme pe hectar în anul 1954—1955 :

	N_2	P_2O_5	K_2O
Olanda	80,4	47	62,8
Irlanda	73,4	39,1	8,1
Belgia	53,6	51,5	80,9
Norvegia . . .	34,9	36,4	47,4
R.F.G.	31,7	36,4	60,2
Luxemburg . .	26,3	36,9	33,2
Danemarca . .	25	29,6	47,8
Suedia	20,2	27,1	21,7
Anglia	20	27	20,4
Elveţia	9,2	40	17,6
Grecia	12,2	11,1	1,2
Franţa.	12,1	23,4	19,1
Italia	13,9	24,8	2,5

In ceea ce priveşte îngrăşămntele azotoase, consumul exprimat în 1 000 t N_2 pe sortimente în anul 1954—1955, în cîteva ţări europene este următorul :

	R. F. G.	Belgia	Franţa	Italia	Anglia
Sulfat de amoniu	149,5	128,5	68,3	148,3	218,2
Azotat de amoniu . . .	381,4	99,4	184,6	49,8	60,5
Azotat de sodiu	0,7	—	5,1	—	—
Azotat de calciu	43,7	—	37,3	58,5	—
Cianamidă	81	6,4	8,9	35,5	—
Diverse	5,7	0,2	13,3	6,7	—
Îngrăşăminte complexe .	83,3	6,4	54,1	12,8	25,8
Total . . .	745,3	240,9	371,6	311,2	304,5

Din examinarea acestui tabel rezultă că azotatul de amoniu a cunoscut o creştere de producţie masivă în ultimii ani în R.F.G. şi Franţa în detrimentul vechilor tipuri de îngrăşăminte şi în special în detrimentul sulfatului de amoniu. Acest lucru se datoreşte pe de o parte preţului de cost al unităţii de azot care este mai mic în cazul azotatului decît în cazul sulfatului de amoniu, iar pe de altă parte tendinţei generale de a folosi îngrăşămintele primăvara în loc de toamna.

Pe de altă parte în aceleaşi două ţări se observă o tendinţă netă de utilizare a îngrăşămintelor complexe.

Sortimentul de îngrăşăminte folosit mai mult este de asemenea determinat şi de profilul industriei chimice din ţara respectivă. Astfel în Italia şi în R.F.G., unde energia electrică este ieftină, producţia de cianamidă atinge tonaje importante şi acest îngrăşămînt poate fi utilizat în orice sol şi pentru orice cultură de toamnă, aşa încît prezintă faţă de celelalte îngrăşăminte azotoase, cele mai multe avantaje.

In ceea ce priveşte îngrăşămintele fosfatice, consumul exprimat în tone de P_2O_5, pe sortimente în anul 1954—1955 în cîteva ţări europene este următorul :

	R. F. G.	Belgia	Franţa	Italia	Anglia
Superfosfat	86 000	35 000	190 000	365 000	180 000
Superfosfat cocentrat	—	17 000	20 000	12 000	41 000
Zguri Thomas	360 000	155 000	325 000	13 000	85 000
Fosfaţi naturali	20 000	—	100 000	—	25 000
Diverse	40 000	50 000	30 000	—	—
Îngrăşăminte complexe	80 000	15 000	60 000	35 000	34 000
Total	586 000	272 000	725 000	425 000	365 000

Examinarea acestui tabel confirmă afirmaţia făcută iniţial că tonajul şi sortimentul îngrăşămintelor folosite într-o ţară este determinat de bazele de materii prime şi de profilul ei industrial. Astfel în timp ce Italia şi Anglia consumă superfosfat, Belgia şi R.F.G. consumă fosforul rezultat ca deşeu în industria siderurgică (Zguri Thomas). In acelaşi sens, bazele de materii prime permit Franţei să extindă folosirea directă a fosfaţilor naturali, deşi aceştia au întrebuinţări limitate. In ceea ce priveşte superfosfatul în Franţa nu s-a reuşit să se atingă producţia antebelică deşi solul francez duce o lipsă acută de fosfor care se resimte la majoritatea culturilor. Aceasta se datoreşte pe de o parte costurilor materiilor prime şi al transportului care au devenit în ultimul timp aproape prohibitive, iar pe de altă parte neîncrederii cu care agricultorii privesc în ultimul timp diferite sorturi şi mărci de îngrăşăminte foarte sărace în elemente nutritive, fabricate în scopuri speculative şi cu rezultate practice foarte slabe.

In cea ce priveşte îngrăşămintele potasice, situaţia producţiei şi consumului în cîteva ţări europene în anul 1954—1955 exprimată în mii tone K_2O, este arătată în tabela de mai jos.

Această tabelă ilustrează modul în care producţiile naţionale de îngrăşăminte determină consumuri interne masive ; R.F.G. şi Franţa, mari producătoare de săruri de potasiu sînt totodată şi cele mai mari consumatoare. Un alt aspect ce trebuie subliniat este consumul important de îngrăşăminte potasice sub formă de clorură de potasiu care deşi era pînă acum evitată datorită ionului de clor, este totuşi forma cea mai economică de utilizare a potasiului. Deşi în unele ţări problema îngrăşămintelor potasice se neglijează parţial sau chiar total, potasiul îşi are locul său bine determinat în procesul de dezvoltare al plantelor şi în general joacă un rol mult mai important decît acela sub care este privit în cele mai multe locuri. In afară de influenţa biologică, îngrăşămintele potasice constituie puncte de condensare în sol a umidităţii atmosferice, asigurînd în perioada de secetă dezvoltarea plantelor în condiţii mai bune. De asemenea higroscopicitatea sărurilor de potasiu măreşte şi eficacitatea celorlalte îngrăşăminte, prin dizolvarea lor în sol şi transformarea lor în produse asimilabile de către plante.

	R. F. G.		Beliga	Franţa		Italia	Anglia
	Consum	Producţia	Consum	Consum	Producţia	Consum	Consum
Sulfat de potasiu	6,9	134,7	10	30	129	5	5,6
Clorură de potasiu (peste 45 %)	104,9	703,4	9,8	393	773	5	248,5
Clorură de potasiu (de la 20 la 45 %)	535,0	642,7	100,3	115	201	28,8	1,3
Săruri brute (peste 20 %)	60,0	75,2	20,9	8,6	33	0,4	1,1
Diverse	41,6	79,0	—	—	—	2	0,5
Îngrăşăminte complexe	110,6	—	—	—	—	1,5	—
Total	859	1635	141	546,6	1136	42,7	25,7

INDEX ALFABETIC

Alexandrescu G. : Aplicarea substanţelor hidrotrop-active la fabricarea cleiului şi a gelatinei, nr. 6, pag. 360.
Alexandrescu G. : Tananţi de înlocuire din acizi lignosulfonici înnobilaţi, nr. 11, pag. 667.
Anastasiu St. : Contribuţii asupra înnobilării industriale a acizilor naftenici, nr. 3, pag. 174.
Anastasiu St. : Detergenţi de tip alchilarilsulfonici pornind de la motorine de cracare termică, nr. 5, pag. 283.
Apostolache S. : Studiu asupra factorilor care influenţează condensarea ciclocetonelor cu benzaldehide, nr. 4, pag. 216.
Apostolide A. : Organizarea ştiinţifică a producţiei în industria chimică, nr. 9, pag. 505.
Atanasiu I. : Polarizarea anodică a electrozilor platinaţi, nr. 9, pag. 512.

Badea L. : Analiza automată a gazelor în industria chimică, nr. 8, pag.473.
Balogh A. : Sinteza unor indicatori complexometrici de tip eriocrom nr. 5, pag. 275.
Banciu S. A. : Lipsa mondială a sulfului, nr. 5, pag. 294.
Bădoi R. : Fabricarea concomitentă a aluminei şi a acidului sulfuric din bauxită şi gips, nr. 7, pag. 392.
Bărbulescu N. : Condensarea aldehidei acetice cu ciclohexanona, nr. 1, pag. 45.
Bărdeanu A. : Despre izolarea vicinal - meta - xilidinei, nr. 2, pag. 109.
Bejan C. : Contribuţii la studiul dozării sulfamidelor, nr. 12, pag. 711
Bordea C. : Asupra preparării terpenelor biciclice policlorurate de tipul toxafenului din uleiurile de terebentină româneşti, nr. 7, pag. 423.
Bordeianu D. : Tendinţe moderne privind proiectarea şi executarea reţelelor electrice în fabricile de produse chimice, nr. 9, pag. 542.
Buda A. : Consideraţii teoretice asupra procesului de calcinare în fabricarea sodei calcinate, nr. 7, pag. 398.
Buda A. : Productivitatea compresoarelor în raport cu concentraţia CO_2 din gaze, nr. 3, pag. 144.
Bucur A. : Analiza cromotermografică de hidrocarburi gazoase, nr. 3, pag. 163.
Buruleanu N : Determinarea metalelor alcaline prin metoda polarografică derivată, nr. 7, pag. 430.
Braun T. : Analiza catalitimetrică IV, nr. 2, pag. 118.
Braun T. : Analiza catalitimetrică V, nr. 5, pag. 309.
Brîncoveanu I. : Determinarea acetilenei în acetaldehidă brută sau distilată, nr. 7, pag. 433.
Bruja N. : Determinarea cantitativă a plumbului în „aliajul de cositorire" al cutiilor de conserve, nr. 9, pag. 546.

Camil J. : Efectele substanţelor radioactive şi ale radiaţiilor ionizante asupra organismului, nr. 4, pag. 193.
Camil J. : Măsuri generale de protecţie la manipularea cu substanţe radioactive, nr. 11, pag. 639.
Călugaru A. : Polarizarea anodică a electrozilor platinaţi, nr. 9. pag. 512.
Cănilă D. : Contribuţia ASIT-ului la dezvoltarea industriei chimice în R.P.R., nr. 10, pag. 565.
Ciolan I. : Butadienă din alcool etilic în strat fluidizat, nr. 1, pag. 31.
Ciolan I. : Echilibrul lichid-solid în sisteme ideale — Aplicaţie la amestecurile de xileni, nr. 12, pag. 690.
Ceamis M. : Metodă rapidă pentru determinarea materiilor grase totale în uleiurile sulfonate, nr. 1, pag. 56.
Constantin A. : Calculul coloanelor pentru fabricarea acidului azotic diluat, nr. 6, pag. 327.
Coniver D. : Prelucrarea produselor epuizate din reactorul nuclear, nr. 3, pag. 135.
Corina U. : Imbunătăţirea procesului tehnologic la fabricarea acidului azotic, prin stabilirea condiţiilor optime de oxidare a amoniacului., nr. 2, pag. 74.
Chicoş I. : Metode pentru purificarea clorurii de aluminiu, nr. 4, pag. 214.
Creangă O. : Valorificarea serpentinelor indigene pe cale electrochimică, nr. 6 pag. 349.
Cristea E. : Celulă pentru dozări bazate pe microdifuziune, nr. 12, pag....

Dăscălescu A. : Utilizarea diagramelor termodinamice în studiul producerii oxigenului industrial, nr. 1, pag. 11.
Dăscălescu A. : Ciclonul şi multiciclonul în epurarea gazelor industriale, nr. 8, pag. 452.
Dobreanu M. : Cercetarea însuşirilor chimice ale superfosfatului cu metoda electronometrică, nr. 6. pag. 339.
Dogeanu V. : Determinarea cantitativă a plumbului în „aliajul de cositorire" al cutiilor de conserve, nr. 8, pag. 546.
Dongorozi S. : Cristalizarea asimetrică, nr. 8, pag. 480.
Duca A. : Determinarea metalelor alcaline prin metoda polarografică derivată, nr. 7, pag. 430.
Duma V. : Posibilităţi de fabricare a acidului cianhidric din R.P.R., nr. 6, pag. 355.
Drimuş I. : Prelucrarea produselor epuizate din reactorul nuclear, nr. 3, pag. 135.
Drimuş I. : Efectele substanţelor radioactive şi ale radiaţiilor ionizante asupra organismului, nr. 4, pag. 193.
Drimuş I. : Nicolae Teclu, nr. 7, pag. 388.
Drimuş I. : Măsuri generale de protecţie la manipularea cu substanţe radioactive, nr. 11, pag. 639.

Ecsichof T. : Separarea acetaldehidei din acetatul de vinil pe cale cromatografică şi elaborarea unei metode rapide pentru determinarea ei, nr. 5, pag. 304.
Essayan M. : Butadienă din alcool etilic în strat fluidizat, nr. 1, pag. 31
Essayan M. : Metodă de calcul a coloanelor de hipersorbţie, nr. 4, pag. 198.
Essayan L. : Uscător de clorură de polivinil în strat fluidizat, nr. 10, pag. 590.
Eşanu-Scheuerman F. : Oxidarea parafinelor superioare spre alcooli, nr. 8, pag. 462.

Ferando M. : Asupra metodelor de determinare a lipidelor în materiale vegetale, nr. 12, pag. 718.
Frehden O. : Separarea acetaldehidei din acetatul de vinil pe cale cromatografică şi elaborarea unei metode rapide pentru determinarea ei, nr. 5, pag. 304.
Frehden O. : Determinarea acetilenei în acetaldehidă brută sau distilată, nr. 7, pag. 433.
Fruchter M. : Metodă pentru stabilirea concentraţiei de zinc în soluţiile de la extragerea electrolitică a zincului, nr. 11, pag. 559.

Gavăt I. : Unele observaţii asupra obţinerii acidului cetopimelic din acid furilacrilic şi mecanismul acestei reacţii, nr. 10, pag. 575.
Gălăţeanu I. : Determinarea vitezei de reacţie a sulfurii de molibden cu trioxidul de molibden (I), nr. 9, pag. 531.
Giulea A. : Măsurarea debitelor cu ajutorul diafragmelor, nr. 2, pag. 94.
Goldstein J. : Studiu asupra extragerii coloranţilor din struguri negri şi folosirea lor drept indicator universal, nr. 11, pag. 665.
Gorănescu W. : Perfecţionări tehnice aduse pompelor de mercur din instalaţiile de electroliză, nr. 1, pag. 36.
Gorănescu W. : Hidrociclonul (I), nr. 9, pag. 535.
Gorănescu W. : Hidrociclonul (II), nr. 10, pag. 604
Gotthard F. : Influenţa randamentului de distilare asupra componenţilor amestecului de *n*-hexan, metilciclopentan, benzen, prin rectificare extractivă cu anilină, nr. 11, pag. 634.

Gotthard M.: Influenţa randamentului de distilare asupra componenţilor amestecului de *n*-hexan, metilciclopentan, benzen prin rectificare extractivă cu anilină, nr. 11, pag. 634.
Gheorghiu I.: Polietilena, nr. 5, pag. 268.
Gherghel F.: Sinteza nitrilului acrilic din acetilenă şi acid cianhidric, nr. 7, pag. 403.
Glineschi P.: Unele observaţii asupra obţinerii acidului cetopimelic din acid furilacrilic şi mecanismul acestei reacţii, nr. 10, pag. 575.
Grossman R.: Cianamida de plumb, ca înlocuitor al miniului de plumb, în vopselile rezistente la acţiunea coroziunii atmosferice, nr. 8, pag. 459.
Gruia E.: O contribuţie la metoda de analiză flamen-fotometrică, nr. 11, pag. 657.

Haiduc I.: Macromolecule anorganice, nr. 12, pag. 721.
Haim E.: Geometria polimerilor înalţi, nr. 4, pag. 206.
Harati I.: Schimbători de ioni, nr. 6, pag. 343.
Harati I.: Dozarea izomerului hexaclorciclohexan prin metoda cromatografică, nr. 2, pag. 101.
Herz A.: Progrese în fabricarea bicromatului de sodiu, nr. 10, pag. 610.
Huch A.: Mecanismul reacţiei de polimerizare a etenei la presiune joasă, nr. 10, pag. 573.
Huch C.: Mecanismul reacţiei de polimerizare a etenei la presiune joasă, nr. 10, pag. 573.
Hristu N.: Progrese noi în fabricarea extractelor tanante vegetale indigene, nr. 2, pag. 99.

Ilian A.: Contribuţie la studiul variabilităţii mucegaiurilor producătoare de penicilină, nr. 3, pag. 166.
Ionescu A.: Tăbăcirea fără tanin, nr. 11. pag. 647.
Ionescu M.: Asupra metodelor de determinare a lipidelor în materiile vegetale, nr. 12, pag. 718.
Ionescu Valeria: Productivitatea compresoarelor în raport cu concentraţia CO_2 din gaze, nr. 3, pag. 144.
Ionescu Valeria: Consideraţii teoretice asupra procesului de calcinare în fabricarea sodei calcinate, nr. 7, pag. 398.
Ionescu V.: Progrese în tehnologia insecticidului 1, 2, 3, 4, 5, 6, hexaclorciclohexan, nr. 4, pag. 229.
Istrătoiu R.: Fibra poliesterică, nr. 9, pag. 525.

Jelescu E.: Detergenţi de tip alchilarilsulfonici pornind de la motorina de cracare termică, nr. 5, pag. 283.

Kalman A.: Contribuţii la problema studierii vitezei de decantare a carbonatului de calciu la fabricarea sodei caustice prin caustificare, nr. 9, pag. 518.
Kertesz Mureşan I.: Despre locul soluţiilor macromoleculare în chimia coloidală, nr. 5, pag. 279.
Kirifescu A.: Metodă rapidă pentru determinarea materiilor grase totale în uleiurile sulfonate, nr. 1, pag. 56.
Kirmaier G.: Carboximetilceluloza, nr. 5, pag. 291.
Klang M.: Oxidarea parafinelor superioare spre alcooli, nr. 8, pag. 462.
Kolosy E.: Asupra preparării terpenelor biciclice policlorurate de tipul toxafenului din uleiurile de terebentină romîneşti, nr. 7, pag. 423.

Lupan S.: Dozarea gravimetrică a ceriului şi toriului în minereuri nr. 11, pag. 561.
Lupan St.: Fabricarea concomitentă a aluminei şi a acidului sulfuric din bauxită şi gips, nr. 7, pag. 392.
Löbel M.: Consideraţii cu privire la organizarea documentării în chimie. nr. 12, pag. 705.

Maieru O.: Aluviunile cu ilmenit şi zirconiu, noi surse de materii prime pentru industria produselor de titan, nr. 3, pag. 145.
Man. M.: Contribuţii la problema studierii vitezei de decantare a carbonatului de calciu la fabricarea sodei caustice prin caustificare, nr. 9, pag. 518.
Markus J. Despre izolarea vicinal-meta-xilidinei, nr. 2, pag.109.
Marinescu S.: Refractometru diferenţial continuu pentru controlul proceselor de distilare, nr. 12, pag. 700.
Minţer I.: Sinteza nitrilului acrilic din acetilenă şi acid cianhidric, nr. 7, pag. 403.
Mezincescu M. D.: Celulă pentru dozări bazate pe microdifuziune, nr. 12, pag. 697.

Negriţescu S.: Dozarea polarografică a testosteronei, metiltestosteronei, progesteronei, vitaminei B_2, nr. 3, pag.259.
Nenitescu C. D.: Mecanismul reacţiei de polimerizare a etenei la presiune joasă, nr. 10, pag. 573.
Nicolescu I. V.: Secţia de Chimie ASIT şi dezvoltarea cercetării ştiinţifice în R.P.R., nr. 10, pag. 569.

Olteanu I.: O metodă colorimetrică pentru determinarea cantitativă a stibiului din minereuri., nr. 6, pag, 366.

Pascu M.: Tehnica securităţii la fabricarea acidului sulfuric. nr. 4, pag. 239.
Pavlovschii Gh.: Cercetarea electronometrică a complexului Al-PO_4-Ca, nr. 2, pag. 69.
Pavlovschii Gh.: O contribuţie la metoda de analiză flamen-fotometrică, nr. 11, pag. 657.
Perovici C.: Supapă cu mercur pentru mărirea presiunii gazelor produse în aparatul Kipp, nr. 6, pag. 370.
Peteu I.: Principii pentru construirea unui cuptor de var încălzit cu gaz metan, care să producă gaze bogate în CO_2, nr. 2 pag. 85.
Petcov R.: Metodă colorimetrică pentru determinarea oxizilor de azot în instalaţiile de fabricare a acidului sulfuric şi acidului azotic, nr. 4, pag. 233.
Pirtea Th. I.: Metodă nouă, rapidă şi precisă pentru dozarea gravimetrică a beriliului, nr. 7, pag. 427.
Pirtea Th. I.: O nouă metodă pentru dozarea gravimetrică şi volumetrică a argintului, nr. 8, pag. 481.
Pitiş I.: Metodă şi aparatură pentru determinarea caracteristicilor suspensiiilor din apele de alimentare şi reziduale, nr. 4, pag. 222.
Pop M.: Cîteva consideraţii despre influenţa solventului asupra parametrilor din ecuaţia lui Arhenius, nr. 1, pag. 49.
Popper E.: O metodă colorimetrică pentru determinarea cantitativă a stibiului din minereuri. nr. 6, pag. 366.
Popescu E.: Insecticide organo-fosforice, nr. 11, pag. 629.
Popescu H.: O metodă colorimetrică pentru determinarea cantitativă a stibiului din minereuri, nr. 6, pag. 366.
Popovici St.: Cîteva consideraţii despre influenţa solventului asupra parametrilor din ecuaţia lui Arhenius, nr. 1, pag. 49.
Pşemeţchi V.: Aditivi organici pentru betoane, nr. 1, pag 39.

Racoveanu L.: Determinarea conductometrică a oxidului de carbon, nr. 8, pag. 468.
Raiss B.: Problema chimizării deşeurilor de lemn şi a altor deşeuri vegetale din R.P.R., nr. 7, pag. 413.
Razidescu St.: Dispozitiv de încălzire a aparatajului de laborator, cu radiaţii infraroşii, nr. 9, pag. 550.
Rădulescu S.: Contribuţii la studiul variabilităţii mucegaiurilor producătoare de penicilină, nr. 3, pag. 166.
Robu I. V.: Asupra influenţei vidului în fracţionare, nr. 5, pag. 263.
Robu I. V.: Cîteva consideraţii asupra relaţiilor de echilibru în sistemele binare parţial miscibile (nota I) nr. 12, pag. 681.
Roman L.: Progrese noi în fabricarea extractelor tanante vegetale indigene, nr. 2, pag. 99.
Reichel I.: Identificarea şi dozarea acizilor sulfonici aromatici, nr. 2, pag. 78.
Ruckenstein E.: Contribuţie la calculul reactorilor, nr. 3, pag. 148.
Ruckenstein E.: O teorie pentru coeficientul de transport de căldură într-un vas cu agitator, nr. 6, pag. 337.

Simionescu Cr.: Stazione experimentale per la celuloza, carta e fibre tessili vegetali ed artificiali — Milano, nr. 6, pag. 325.
Simionovici R.: Dozarea fotometrică a metioninei, nr. 5, pag. 299.

Siniansky V. : Contribuţii la studiul refractarelor magnezitice nr. 3 pag. 152.
Solomon L. : Contribuţii la studiul refractarelor magnezatice, nr. 3, pag. 152.
Sorin Th. : Unele probleme tehnice şi organizatorice ale sectorului de chimie anorganică (II), nr. 3, pag. 141.
Suciu Gh. : O metodă colorimetrică pentru determinarea cantitativă a stibiului din minereuri, nr. 6, pag. 266.
Superceanu C. : Aluviunile cu ilmenit şi zirconiu, noi surse de materii prime pentru industria produselor de titan, nr. 3. pag. 145.
Superceanu C. : Asupra chimismului montebrasitelor, nr. 12, pag. 694.
Sturza I. : Evaporarea cu arzător scufundat, nr. 10, pag. 597.
Sulimson T. : Cercetări în domeniul răşinilor epoxi, nr. 10, pag. 593.
Süszer A. : Probleme şi perspective de aprovizionare a ţării cu materiale tanante, nr. 5 pag. 302.
Süszer S. : Aplicarea substanţelor hidrotrop-active la fabricarea cleiului şi a gelatinei, nr. 6, pag. 360.
Süszer A. : Tananţi de înlocuire din acizi lignosulfonici înnobilaţi nr. 11, pag. 667.
Scumpu M. : Metode pentru stabilirea concentraţiei cuprului în electrolitul de la rafinarea cuprului prin determinarea densităţii, nr. 3, pag. 169.
Scumpu M. : Metodă pentru stabilirea concentraţiei de zinc în soluţiile de la extragerea electrolitică a zincului. nr. 11, pag. 559.
Spacu P. : O nouă metodă pentru dozarea gravimetrică şi volmetrică a argintului, nr. 8, pag. 481.
Spacu P. : Contribuţii la studiul dozării sulfamidelor, nr. 12, pag. 711
Spandonide C. : Principii generale în întocmirea proiectelor de execuţie, nr. 2, pag. 113.
Spirescu G. : Dispozitiv de încălzire a aparatajului de laborator cu radiaţii infraroşii, nr. 9, pag. 550.
Spirescu G. : Refractometru diferenţial continuu pentru controlul proceselor de distilare, nr. 12, pag. 700.
Sterescu M. : Dozarea polarografică a testosteronei, metiltestosteronei, progesteronei, şi vitaminei B_2, nr. 3, pag. 159.
Sterescu M. : Dozarea fotometrică a metioninei, nr. 5, pag. 299.
Stefănescu P. : Uleiuri de colofoniu obţinute prin valorificarea reziduurilor de la extracţia colofoniului, nr. 8, pag. 484.
Ştefănescu P.: Metodă de sinteză a vanilinei, nr. 12, pag. 726.
Schwartz. L. : Cianamida de plumb, ca înlocuitor al miniului de plumb în vopselile rezistente la acţiunea coroziunii atmosferice, nr. 8, pag. 459.

Tămaş V. : Asupra preparării terpenelor biciclice policlorurate de tipul toxafenului, din uleiurile de terebentină românești, nr. 7, pag. 423.
Teodorescu Z. : Despre izolarea vicinal-meta-xilidinei, nr. 2, pag. 109.
Trandafirescu Gh. : Polietilena, nr. 5, pag. 268.

Waitman A. : Determinarea conductometrică a oxidului de carbon, nr. 8, pag. 468.
Weisberg A. : Detergenţi de tip alchilarilsulfonici pornind de la motorină de carcare termică, nr. 5, pag. 283.

Vrăbiescu E. : Prepararea unui cationit (dedurizant) din cocsul de petrol, nr. 11, pag. 654

Zaharescu-Boerescu L. : Nicolae Teclu, nr. 7, pag. 388.
Zapan M. : Dispozitiv de filtrare continuă, nr. 1, pag. 54
Zapan M. : Contribuţia Revistei de Chimie în activitatea ASIT nr. 10, pag. 571.
Zapan M. : Prepararea unui cationit (dedurizant) din cocsul de petrol, nr. 11, pag. 654.
Zugrăvescu S.; Aditivi organici pentru betoane, nr. 1. pag 39.

EDITORIALE

* * * : Din lucrările Congresului al II-lea al P.M.R., nr. 1. pag. 1.
* * * :Măreţele sarcini ale industriei noastre chimice, nr. 1, pag. 8.
* * * : Hotărîrea Consiliului Central ASIT din 5 februarie 1956, nr. 3, pag. 133.
* * * : 1 Mai, nr. 5, pag. 261.
* * * : Declaraţia Consiliului Executiv al Federaţiei Mondiale a Oamenilor de Ştiinţă cu privire la producţia şi experienţele cu armele nucleare, nr. 7, pag. 385.
* * * : Dezvoltarea industriei chimice în U.R.S.S., nr. 7, pag. 386.
* * * : 23 August, nr. 8, pag. 445.
* * * : Al doilea Congres al Asociaţiei Stiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor, nr. 8, pag. 446.
* * * : Realizări în domeniul cercetării chimice, nr. 8, pag.447
* * * : A 39-a aniversare a Marii Revoluţii Socialiste din Octombrie, nr. 11, pag. 625.
* * * : Problemele industriei chimice în activitatea ASIT, nr. 11, pag. 626.
* * * : Cîteva exemple de tehnică nouă în industria chimică, nr. 11, pag. 681.

DOCUMENTARE

nr. 1, pag 54—64 ; nr. 2, pag. 121—128 ; nr. 3, pag. 176—190 ; nr. 4, pag. 243—252 ; nr. 5, pag. 311—319 ; nr. 6, pag. 372—382 ; nr. 7, pag. 437—439 ; nr. 8, pag. 495—504 ; nr. 9, pag. 553—561 ; nr. 10, pag. 614—623 ; nr. 11, pag. 668—677 ; nr. 12, pag 727—735.

CRONICĂ :

nr. 1, pag. 64—67 ; nr. 2, pag. 130 ; nr. 4, pag 255 ; nr. 5, pag. 321 ; nr. 6, pag. 371 ; nr. 7, pag. 490 ; nr. 9, pag. 566 ; nr. 10, pag. 625 ; nr. 11, pag. 680 ; nr. 12, pag 709.

NOTE

* * * : India spre industrializare, nr. 5, pag. 322
* * * : Zahărul, o nouă materie primă pentru industria chimică nr.5, pag. 322 ; nr. 8, pag. 484 ; nr. 11, pag. 665 ; nr. 12, pag. 720.

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE

nr. 2, pag. 128 ; nr. 3, pag. 190 ; nr. 4, pag. 252 ; nr. 5, pag. 319 ; nr. 6, pag. 382 ; nr. 7, pag. 440 ; nr. 8, pag. 492 ; nr. 9, pag. 561 ; nr. 10, pag, 623 ; nr. 11, pag. 678 ; nr. 12, pag. 735.

DISCUŢII, Nr. 3, pag. 174.

INOVAŢII : Nr. 3, pag. 171 ; nr. 6, pag. 370.

RECENZII :

Nr. 1, pag. 67 ; nr. 2, pag. 130 ; nr. 6, pag. 384 ; nr. 7, pag. 443 ; nr. 9, pag. 565 ; nr. 11, pag.682 ; nr. 12, pag. 738.

DIN ACTIVITATEA ASIT

nr. 2, pag. 131 ; nr. 3, pag. 192 ; nr. 4, pag. 257 ; nr. 5, pag. 323 ; nr. 6, pag. 386 ; nr. 7, pag. 436 ; nr. 8, pag. 505 ; nr. 9, pag. 565 ; nr. 10, pag. 626 ; nr. 11, pag. 680. ; nr. 12, pag. 743.

„REVISTA DE CHIMIE" organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. — Redacţia : Bucureşti str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telef. : 3.57.28 şi 3.07.30. Administraţia şi Casieria : Calea Victoriei nr. 118. Raion I. V. Stalin. — Revista este editată de „ASIT" — Abonamentele se primesc la sediile filialelor şi subfilialelor A.S.I.T. din întreaga ţară precum şi prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T.. Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci şi cabinetele tehnice în contul nostru de virament : Consiliul Central ASIT 0.1012 B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi lei 96 anual; — Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri lei 30 anual : — Preţul unui exemplar 5 lei,

RECENZII

MIHAIL FLORESCU: *„Avîntul industriei chimice"* E.S.P.L.P. (1956)

Industria chimică, una din ramurile conducătoare ale economiei naţionale, este mai puţin cunoscută decît alte ramuri industriale marelui public. Succesele repurtate în primul cincinal şi accentuarea rolului industriei chimice prin Directivele celui de al doilea Congres P.M.R., au trezit interesul maselor largi şi de aceea considerăm binevenită apariţia acestei broşuri, scrisă într-un stil viguros, caracteristic autorului, care prezintă cu claritate şi cu o largă documentaţie diversele aspecte ale dezvoltării industriei chimice în ţara noastră.

După un scurt cuvînt introductiv, primul capitol *„Industria chimică — ramură importantă a industriei grele"* defineşte rostul industriei chimice în economia naţională şi corelaţia cu celelalte ramuri ale industriei grele; autorul arată că dezvoltarea industriei chimice este condiţionată de existenţa industriilor extractive, energetice, combustibili şi metalurgie şi în acelaşi timp arată că aceste ramuri industriale sînt condiţionate în dezvoltarea lor de ajutorul pe care îl dă chimia.

Mai departe autorul arată rolul industriei chimice în dezvoltarea bunurilor de consum popular — fibre sintetice şi artificiale, talpă şi piele sintetică, săpun din parafină, medicamente, coloranţi etc, menite să ridice nivelul de trai al maselor populare.

Al doilea capitol intitulat *„Chimia şi agricultura"* arată cu exemple cifrice sugestive ridicarea fertilităţii solului cu ajutorul îngrăşămintelor chimice precum şi rolul tot mai mare pe care îl au produsele insectofungicide şi raticide în combaterea dăunătorilor agricoli. Mai departe sînt date exemple de folosire a stimulatorilor de creştere pentru obţinerea unor calităţi deosebite de rezistenţă şi de calitate ale legumelor şi fructelor precum şi de folosire a ierbicidelor selective la plivitul chimic al ogoarelor.

In capitolul *„Jalnica situaţie a industriei chimice în timpul orînduirii burghezo-moşiereşti"* se arată înfeudarea industriei chimice din ţară marilor trusturi internaţionale, exemplificînd cu documente din această epocă de tristă amintire, frînarea oricăror încercări de înfiripare a unei industrii chimie proprii.

Sînt uluitoare relatările tratativelor de aservire a economiei noastre concernelor capitaliste (pag. 30—35) şi încercările unor economişti improvizaţi de a teoretiza mizeria noastră economică ca o atalitate istorică (pag. 36). Cu atît mai luminos apare prin contrast capitolul următor *„Industria chimică în anii puterii populare."* După ce autorul arată starea de înapoiere în care se găsea industria chimică la naţionalizare ca rezultat al efectelor războiului şi al uzurii înaintate a utilajului datorită exploatării neraţionale, autorul prezintă opera de reconstrucţie şi modernizarea industriei chimice şi noile ramuri industriale create în primul cincinal. Compararea cifrelor de producţie la sfîrşitul primului cincinal faţă de 1938 şi 1951 este elocventă pentru arătarea înfloririi industriei chimice în primul cincinal.

Sînt analizate pe rînd diverse ramuri ale industriei chimice şi aflăm cu satisfacţie că fabricăm în prezent 56 de coloranţi, 20 de intermediari şi peste 600 de medicamente. Autorul prezintă noile fabrici şi combinate create în anii puterii populare — CARBOCHIM, Tanantul — Argeş, Combinatul Chimic I. V. Stalin, Fabrica de antibiotice precum şi noile fabrici montate în cadrul unităţilor existente.

Capitolul următor se referă la *„Cercetarea tehnico-ştiinţifică, avangarda dezvoltării industriale"*. Nu ne putem reţine să citărm paragraful care defineşte clar (pag. 46) rolul cercetării în industria chimică:

> **„Gradul înalt de dezvoltare a industriei chimice şi complexitatea proceselor tehnologice de fabricaţie cer ca orice realizare de ordin industrial să fie precedată de cercetări tehnico-ştiinţifice, care să stabilească, cu cheltuieli minime, modul cum trebuie să se realizeze fabricaţia industrială,**
> **Fără o cercetare tehnico-ştiinţifică înaintată, bine organizată, dotată cu o bază materială puternică, nu se poate concepe în zilele noastre un progres în industria chimică. Calculele tehnico-economice au dovedit cu prisosinţă că cheltuielile care se fac în perioada cercetării sînt cu mult recompensate de rezultatele obţinute în producţia industrială".**

Autorul prezintă realizările cele mai importante în acest domeniu şi citează nominal o serie de oameni de ştiinţă din învăţămîntul superior, din institutele Academiei R.P.R. şi din institutele de cercetări ale departamentului care au contribuit la înflorirea industriei chimice prin realizările lor.

Capitolul următor *„Creşterea productivităţii muncii un obiectiv important"* arată şi realizările — o productivitate cu 72,7% mai mare în 1955 decît cea realizată în 1950, dar şi deficienţele din unele compartimente industriale. Un tabel (pag. 56) arată dinamica productivităţii muncii şi a cîştigului mediu pe sectoarele principale ale industriei chimice.

In capitolul următor *„Reducerea preţului de cost o sarcină permanentă"* prezintă unele realizări importante ca de pildă medicamentele în care reducerea preţului de cost în primul cincinal a permis patru reduceri succesive a preţurilor de vînzare sprijinind astfel indirect opera sanitară a Partidului şi Guvernului.

Tabela de la pag. 66 dă exemplu a 7 medicamente uzuale, la care preţul de vînzare din 1956 este mai puţin de jumătate faţă de cel din 1951; sînt arătate critic şi deficienţe de ordin tehnologic şi administrativ care au dus la nerealizări importante ale preţului de cost.

Capitolul *„Intrecerea socialistă, factor puternic al dezvoltării economiei"* arată rolul pozitiv al întrecerilor socialiste care a dus la importante depăşiri a indicilor de utilizare şi la coborîrea consumurilor specifice şi la ridicarea productivităţii muncii cu deosebire cînd s-a făcut apel la metode de muncă înaintate sovietice. Sînt citate nominal colectivele şi brigăzile fruntaşe care au obţinut rezultatele cele mai remarcabile în aceste întreceri.

Capitolul *„Mlădiţele noului"* arată rezultatele obţinute prin aplicarea inovaţiilor care au dus la economii antecalculate de 333 milioane numai în primul cincinal, citîndu-se inovaţiile şi invenţiile cele mai merituoase dintre care o parte ne situează la nivelul cel mai înalt al tehnicii mondiale.

Capitolul *„O protecţie eficientă a muncii"* arată grija faţă de om pentru care statul a cheltuit peste 86 milioane lei pentru securitatea muncii, alimentaţie de protecţie şi echipament de protecţie. Reducerea zilei de muncă pentru profesiunile mai expuse la 6 ore şi preocuparea de mecanizare a operaţiunilor pentru care se consuma efort fizic, arată interesul asordat acestui capitol pentru care în trecut nu se cheltuia nici un ban.

Capitolul *„Cresc cadre de nădejde"* arată problemele de cadre de specialişti ridicate de ritmul de dezvoltare a industriei chimice care a cerut eforturi mari; pe locul de muncă au fost calificaţi peste 4700 de muncitori; s-au format 500 de maeştri la cursuri de specializare şi peste 2000 cadre tehnice şi economice şi-au ridicat calificarea. Numărăm peste 75 de

chimişti şi ingineri ridicaţi dintre muncitorii cei mai destoinici şi peste 3000 de absolvenţi ai şcolilor medii tehnice şi şcolilor profesionale se numără astăzi printre muncitorii care contribuie la ridicarea industriei chimice.

Capitolul *„Realizări social-culturale pentru lucrătorii din industria chimică"* arată că s-au construit sute de apartamente şi locuinţe individuale şi un nou oraş „Victoria" a apărut pe harta ţării pe lîngă numeroase şcoli, creşe, dispensare, case de odihnă, cluburi muncitoreşti, săli de spectacole, terenuri sportive şi staţii de amplificare înfiinţate pe lîngă întreprinderile existente pentru crearea unor condiţiuni de trai cît mai confortabile.

Capitolul *„Colaborarea cu ţările lagărului socialist"* prezintă în primul rînd importanţa ajutorului sovietic şi multiplele aspecte sub care el contribuie la opera de industrializare a ţării precum şi aspectele colaborării cu celelalte ţări de democraţie populară.

Capitolul *„Dezvoltarea industriei chimice în cel de al doilea plan cincinal"* arată sarcinile de bază care revin industriei chimice în lumina Directivelor Congresului al II-lea P.M.R. şi analizează dezvoltarea fiecărei ramuri a industriei chimice, bazele materiale respective, unităţile noi care se vor şi efectul economic al realizării sarcinilor trasate pentru al doilea cincinal. Acest capitol este bogat documentat cu date concrete şi este cel mai important capitol al cărţii.

Cartea se încheie cu capitolul intitulat *„O incursiune în viitorii 10 — 15 ani"* în care se prezintă cititorului perspectivele uriaşe care se deschid industriei chimice în anii care vor veni, insistîndu-se spre exemplificare asupra a două bogăţii nevalorificate chimic pînă în prezent : ţiţeiul şi stuful", a căror chimizare este sortită să accentueze şi mai mult ponderea industriei chimice în economia naţională.

Datorită stilului cursiv, a numeroaselor fotografii, grafice diagrame şi tabele, lectura celor peste 100 de pagini este deopotrivă atractivă şi instructivă.

Editura de Stat pentru Literatura Politică a reuşit să dea cărţii o prezentare grafică atrăgătoare şi la un preţ la îndemîna oricui. Cartea cu 108 pagini, pe hîrtie velină, 15 figuri, 8 grafice, 2 diagrame şi numeroase tabele cu cifre statistice costă numai 1,75 lei.

Ing. ST. LUPAN

TODERICIU D. : *Chimizarea produselor vegetale şi animale* Editura M.I.Ch. 1956

Ministerul Industriei Chimice a iniţiat apariţia unei noi colecţii de cărţi tehnice „Biblioteca Tehnicianului Chimist", menită ca prin titlurile lucrărilor publicate în ea să acopere un gol în literatura tehnică de specialitate, destinată muncitorilor din secţiile de fabricaţie şi tehnicienilor din uzine. Scrise la un nivel accesibil muncitorilor din secţii, legaţi direct de producţie şi conţinînd noţiunile teoretice strict necesare alături de o bogată documentaţie tehnologică, lucrările din această colecţie de cărţi vor contribui la ridicarea nivelului tehnic profesional al cititorilor lor. Prin conţinut, ele cuprind în acelaşi timp o informaţie tehnică utilă şi cadrelor inginereşti din producţie şi tehnologilor şi economiştilor legaţi de producţie în general.

Cea dintîi lucrare apărută în cadrul acestei colecţii noi este lucrarea intitulată *„Chimizarea produselor vegetale şi animale"*, de ing. D. Todericiu. Sub acest titlu se descriu în cele 5 capitole ale cărţii patru dintre procesele de chimizare ale lemnului şi deşeurilor de lemn, şi anume distilarea uscată, extracţiile de tananţi, extragerea de răşini naturale (fabricarea colofoniului) şi hidroliza lemnului şi deşeurilor vegetale provenite din agricultură, precum şi fabricarea cleiului de piele şi oase din deşeurile de piele din tăbăcării şi oasele provenite de la abatoare. Limitînduse la tratarea în special a acelor procese de chimizare ale produselor vegetale şi animale practicate astăzi în industria chimică de la noi din ţară, prin materialul de informaţie tehnică prezentat, nenumăratele schiţe şi scheme figurate şi datele tehnice cuprinse în tabelele incluse în text, această lucrare va constitui pentru muncitorul şi tehnicianul chimist de specialitate o sursă folositoare de cunoştinţe, ajutîndu-l în eforturile sale de mărire a productivităţii muncii proprii, prin ridicarea nivelului său tehnic profesional.

Lucrarea are 310 pagini, 107 figuri în text şi 36 de tabele. Ea a fost tipărită de către tipografia experimentală a Ministerului Industriei Chimice, prezentîndu-se ca o reuşită realizare grafică.

C. Taehe

Reamintim abonaţilor noştri necesitatea reînnoirii din timp a abonamentelor pe anul 1957 la publicaţiile tehnice de specialitate, editate de ASIT.

Costul unui abonament individual lei 30.

Pentru bibliotecile întreprinderilor, cabinete tehnice, institute de învăţămînt etc. costul este de lei 96 anual. Plata prin cont virament nr. 01012 B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin, Bucureşti.

Abonamentele se primesc la sediile filialelor şi subfilialelor ASIT din întreaga ţară precum şi prin responsabilii cu presa din cercurile ASIT.

CĂTRE CITITORI

IN VEDEREA îmbunătățirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacție invită toți inginerii, chimiștii și tehnicienii care activează în industrie, să trimită redacției spre publicare, lucrările lor științifice și practice.

Profesorii, conferențiarii și asistenții învățământului superior sînt rugați să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor și în special lucrările legate de industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugați a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză, etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective și să conțină propuneri de îmbunătățire a proceselor tehnologice și a indicilor tehnico-economici și studii privind reducerea prețului de cost.

Articolele care conțin lucrări documentare de sinteză asupra unei probleme pe bază de literatură, trebue să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucrărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective

1. Lucrări originale maximum 15 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experiența practică din industrie, maximum 12 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

3. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 14 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

4. Aparate sau instalații noi, propuneri de automatizare și mecanizare, maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

5. Lucrări de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoțite de desenele și legendele respective, cît și de un scurt rezumat al lucrării, la adresa; Str. Ion Ghica nr. 3, etaj. I, telef. 3.07.30

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **St. Lupan**, redactor responsabil adjunct, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, — laureat al Premiului de Stat, conf. **I. Drimuș** — laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **C. Liteanu**, acad. prof. dr. ing. **C. D. Nenițescu**, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu** — membru corespondent al Academiei R.P.R. și laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

Nomograma pentru calculul analizelor de acid clorhidric

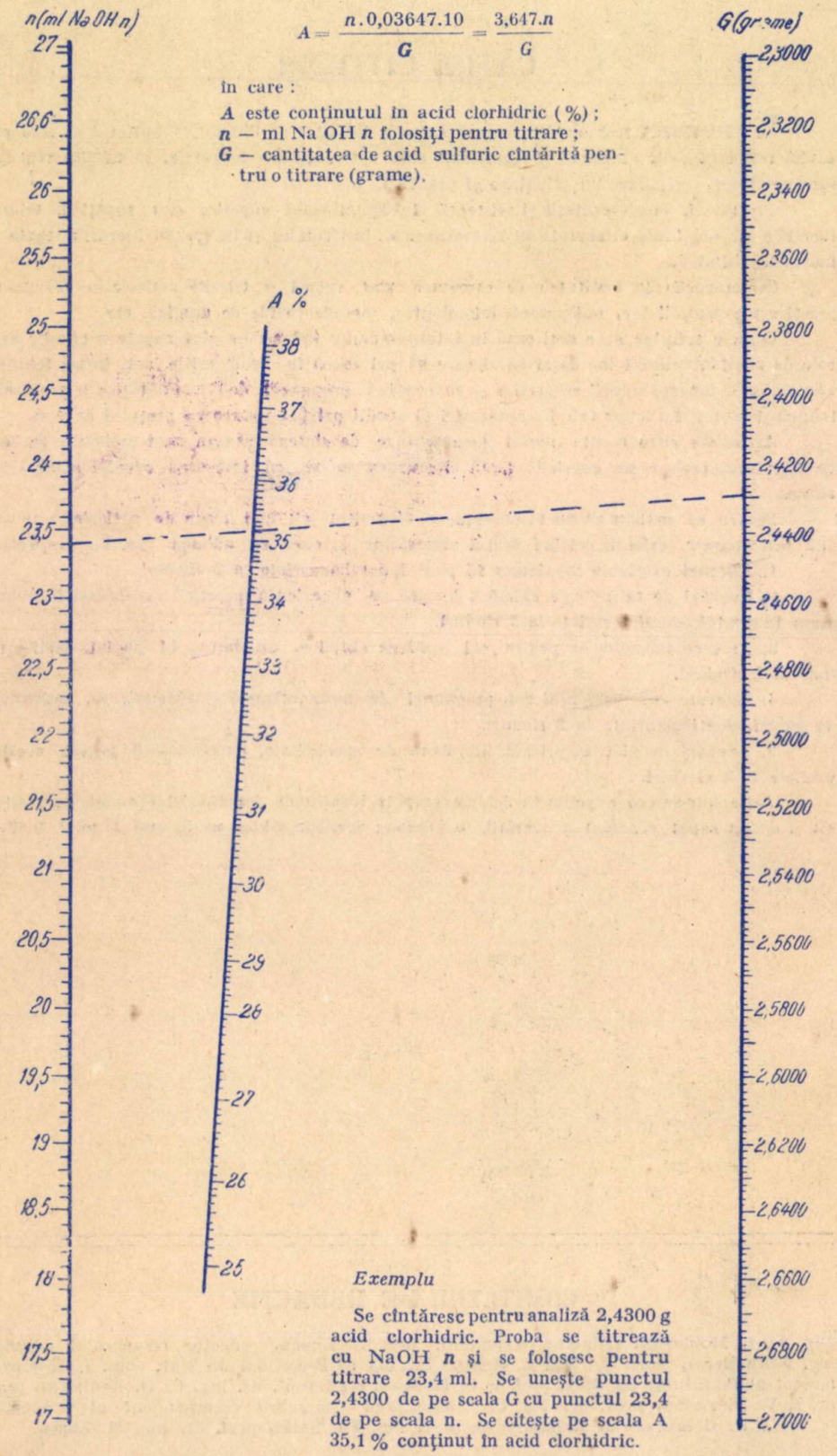
Dr. O. Frehden și Ing. Sara Heller

Formula de calcul

$$A = \frac{n \cdot 0{,}03647 \cdot 10}{G} = \frac{3{,}647 \cdot n}{G}$$

în care :

A este conținutul în acid clorhidric (%) ;
n — ml Na OH *n* folosiți pentru titrare ;
G — cantitatea de acid sulfuric cîntărită pentru o titrare (grame).



Exemplu

Se cîntăresc pentru analiză 2,4300 g acid clorhidric. Proba se titrează cu NaOH *n* și se folosesc pentru titrare 23,4 ml. Se unește punctul 2,4300 de pe scala G cu punctul 23,4 de pe scala n. Se citește pe scala A 35,1 % conținut în acid clorhidric.

C. 2153 — Intrepr. Poligr. nr. 3 — București, R.P.R.

Lei 5